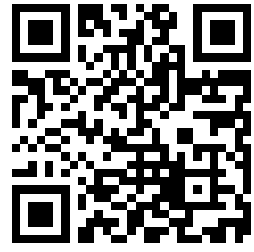
This is a reproduction of a library book that was digitized by Google as part of an ongoing effort to preserve the information in books and make it universally accessible.

Google™ books

https://books.google.com



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

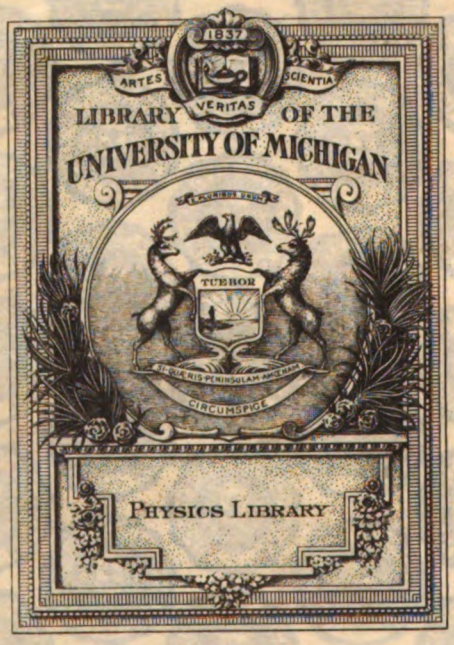
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

B 565,545 DUPL

Digitized by Google



Digitized by Google

UNIVERSITY OF MICHIGAN
Digitized by Google

Digitized by Google

Physics Library
QC
1
.P5152

Digitized by Google

Digitized by Google

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 13.70 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 11.20, im Ausland $ 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Reichsmark —.35, Beilagen mit Reichsmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Bücher sendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 1. Ausgegeben am 1. Januar 1929. Nr. 773. Printed in Germany. 30. Jahrgang.

INHALT:

R. Tomaschek, Zur Erinnerung an Alfred Heinrich Bucherer. S. 1—8.

Originalmitteilungen:

G. Harig, Über die Absorption ultravioletten Lichtes durch flüssiges Kohlendioxyd. S. 8—20.

R. Möller, Die Kerr-Konstante des Nitrobenzols. S. 20—24.

G. D. Cristescu, Photoelektrische oder thermoelektrische Verfahren zur Feststellung und Messung sehr kleiner Verschiebungen. S. 24—27.

I. Würschmidt, Über die Bilder im Winkelspiegel. S. 27—30.

Besprechungen:

H. Danneel, Elektrochemie und ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. IV. S. 31.

W. Georgii, Wettervorhersage. S. 31.

Lichtbiologie und Lichttherapie. S. 31.

R. Keller und J. Gicklhorn, Methoden der Bioelektrostatik. S. 31—32.

Berichtigung. S. 32.

Tagesereignisse. S. 32.

Personalien. S. 32.

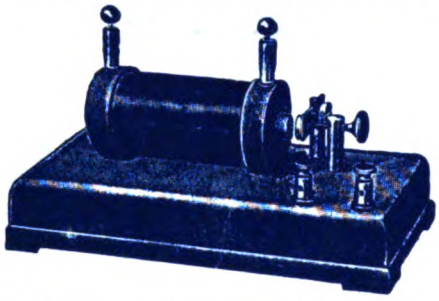
VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Mit einer Beilage von H. Bechhold in Frankfurt a. M., betreffend: Die Umschau.

Digitized by Google

Funken-Induktoren

genormt, 8 – 200 mm Funkenlänge
über 800 Stück im Gebrauch



Qualitätsarbeit / Mäßigste Preise

Weitere Sondererzeugnisse:

Gleit- u. Kasten-Widerstände
Klein-Gleichrichter
(Wehneltprinzip)

Physikalische Werkstätten A.-G.
Göttingen 2

Wissenschaftliche Optik

aus

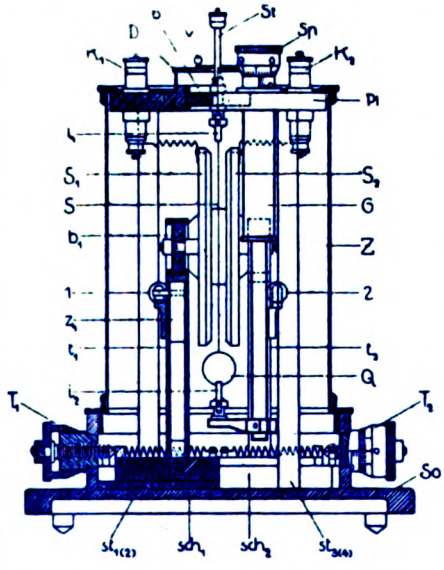
Kalkspat
Quarz
Flußspat
Gips u. Glimmer
Steinsalz
Glas

B. Halle Nachfl.

Optische Werkstätten
Berlin-Steglitz

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923. Seite 166—170

Katalog 30, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Digitized by Google

Physikalische Zeitschrift

Begründet von **E. Riecke** und **H. Th. Simon**

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von **Johannes Stark**

Herausgegeben von

Prof. Dr. **P. Debye**, in Leipzig

Prof. Dr. **F. Harms**, in Würzburg

und

Prof. Dr. **R. Seeliger**, in Greifswald

DREISSIGSTER JAHRGANG

1929

Mit 26 Tafeln

Verlag von S. Hirzel in Leipzig

1929

Digitized by Google

Druck von August Pries in Leipzig

Digitized by Google

Autoren- und Sachregister.

Abkürzungen: (B.) = Besprechung, (T.) = Tagesereignisse, (Ph.) = Physikertag Prag 1929, (L.) = Leipziger Universitätswoche, (N.) = Naturforscherversammlung in Hamburg, (S.-Th.) = Gauvorträge Sachsen-Thüringen, (Z.) = Vortragswoche Zürich, (Ch.) = Theoret. physikalische Konferenz Charkow, (Z. B.) = Zusammenfassende Berichte.

A.

Abbe, Ernst, Gedächtnispreis. (T.) . . . . . Seite 208
Absorption: Über die — ultravioletten Lichtes durch flüssiges Kohlendioxyd, v. G. Harig . 8
— in angeregten Zuständen, v. G. Hoffmann (S.-Th.) 159
— Die Dispersion und — von Röntgenstrahlen, v. H. A. Kramers. (Z.) 522
— Dispersion und —, v. G. Jaffé. (Handbuch der Experimentalphysik. Herausg. v. W. Wien u. F. Harms, Bd. 19.) (B.) 606
— Messungen der Dispersion und — von *Na Cl* in seinem Reststrahlengebiet, v. M. Czerny. (Ph.) 910
— Über die — und Reflexion langwelliger Röntgenstrahlen, v. M. A. Valouch. (Ph.) . . . 911
Absorptionsgesetz: Bemerkungen zum — der durchdringenden Höhenstrahlung, v. H. Kulenkampff 561
Absorptionskurven: Analyse von — für allseitige Inzidenz inhomogener Strahlung bei ebenen Grenzflächen, v. H. Hellmann. 357
Absorptionsspektren: Die — der Dämpfe des Zinns, Silbers und Mangans zwischen 5500 und 2140 Angströmeinheiten, v. R. G. Loyarte u. A. T. Williams. 68
— Über die — des Wasserdampfes und des Ammoniaks, v. R. Mecke. (Ph.) 907
Absorptionsspektrum: Das — des Nickeldampfes. Neue Multipletten des Nickels (I), v. R. G. Loyarte u. A. T. Williams 634
— Quantitative Untersuchungen im — des Blutes und seiner Bestandteile, v. R. Suhrmann. (Ph.) 959
Achema VI: Die —, Ausstellung für chemisches Apparatewesen, Frankfurt am Main, 10. bis 22. Juni 1930. Prospekt. (T.) 408
Aderhold, H., C. Schaefer u. F. Matossi, Zum Ramaneffekt an Kristallen. (Vorläufige Mitteilung.) 581
Adiabatische Prozesse: Über das Verhalten von Eigenwerten bei —, v. J. v. Neumann u. E. Wigner 467
Adsorptionsformel: Über die statistische Begründung der Langmuirschen —, v. K. Kar u. A. Ganguli 918
Aktivierung: Über — von Metallen im Hochvakuum zu Sorbentien beliebiger, auch inerter Gase, v. M. A. Schirmann. (Thermische Molekular-Sorption.) (Ph.) 876
Akustische Messungen: Neue Hilfsmittel für —, v. Reichspostzentralamt 430

Alexandrow, W., Über die Ausbreitung der ebenen elektromagnetischen Wellen im kugelsymmetrischen Gravitationsfelde. 480
Aluminium: Über den photoelektrischen Effekt des — und seiner Amalgame, v. A. Smits u. H. Gerding. I 322
— Nachweis von Atomtrümmern aus — durch Messung der Ionisation eines einzelnen *H*-Strahls, v. H. Pose. (Ph.) 780
Amalgame: Über den photoelektrischen Effekt des Aluminiums und seiner —, v. A. Smits u. H. Gerding. I 322
Ambarzumian, V., Lineare Geometrie im Hilbertschen Raum. (Ch.) 651
Ammoniak: Über die Absorptionsspektren des Wasserdampfes und des —, v. R. Mecke. (Ph.) 907
Analysis: Methoden der praktischen —, v. F. A. Willers. (B.) 368
Analytische Mechanik: Die Grundbegriffe der — als Grundlage der Quanten- und Wellenmechanik, v. Ph. Frank. (Z. B.) 209
Anand, Chetan u. J. B. Seth, Veränderungen im Widerstand beim Spannen von Nickeldraht. Berichtigung 32
Anderson, W., Über die „mechanische" Ionisation von Gasen durch extremen Druck bei beliebig tiefer Temperatur 360
— Über die Bildung des Ozons in den höchsten Atmosphärenschichten 485
Angenheister, C., Geophysik I (Handbuch der Experimentalphysik, herausgegeben von W. Wien u. F. Harms, Bd. XXV, 1). (B.) . 430
Apparate: Zwei — nach B. Macku, v. J. Zahradníček 925
Apparative Hilfsmittel: Über einige — bei radioaktiven Untersuchungen, v. O. Erbacher, K. Philipp u. K. Donat 913
Ardenne, M. v., Verstärkermeßtechnik. (B.) . . . 488
Argonspektrum: Die Anregung des sichtbaren „roten" und „blauen" — durch Elektronenstoß, v. B. Schulze. (S.-Th.) 169
Assoziation: Dielektrizitätskonstante und —. (Nach Versuchen in hohen elektrischen Feldern), v. J. Malsch. (Ph.) 837
Astronomische Uhren: Die Fehler unserer Zeitmessung und ein Vorschlag zur Verbesserung der —, v. M. Schuler. (Ph.) 884
Astrophysik: Grundriß der —, v. K. Graff. (B.) 367
— Handbuch der —. Herausg. v. G. Eberhard, A. Kohlschütter, H. Ludendorff. Bd. IV: Das Sonnensystem. (B.) 783

Digitized by Google

Seite

Äther: Der — und die Wirklichkeit, v. Sir O. Lodge. (B.) 607
Äthermodelle: Äthertheorien und —. (H. A. Lorentz, Vorlesungen über theoretische Physik an der Universität Leiden, III.) (B.) 605
Atmosphäre: Über die experimentelle Erforschbarkeit der höheren Schichten der —, v. H. Benndorf. I. (Z. B.) 97
— — Bemerkungen v. H. Hergesell 429
— — Erwiderung zu der Bemerkung v. H. Benndorf 429
— Die Schallausbreitung in der — bei künstlichen Sprengungen, v. O. Meißer. (S.-Th.) 170
— Die — als Kolloid, v. A. Schmauss u. A. Wigand. (B.) 556
Atmosphärenschichten: Über die Bildung des Ozons in den höchsten —, v. W. Anderson 485
Atom: Die Elektrizitätsverteilung im —, v. D. R. Hartree. (Z.) 517
Atome: Experimentelle Untersuchungen über den Reaktionsverlauf bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den —, v. H. Senftleben u. O. Riechemeier. (S.-Th.) . 206
— Graphische Darstellung der Spektren von — und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen, v. W. Grotrian. Tl. I. II. (B.) 207
— Künstliche Verwandlung der Elemente (Zertrümmerung der —), v. H. Pettersson. Aus dem Schwedischen übersetzt v. E. Kirsch. (B.) 280
— Die Starkeffekte höherer — und ihre quantentheoretische Deutung, v. R. Ladenburg. (Z. B.) 369
— Eine Methode zur Untersuchung des Reaktionsverlaufes bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den —, v. H. Senftleben u. O. Riechemeier. 745
— — Berichtigung 912
Atomkern: Über die Struktur des —, v. G. Ganow. (Ch.) 717
Atomkerne: Packungseffekte in den —, v. H. H. Wolff. (Ph.) 812
Atomradien: Polymorphe Umwandlungen des Eisens in ihren Beziehungen zu den —, v. F. Wever. (Z.) 520
Atomtrümmer: Nachweis von — aus Aluminium durch Messung der Ionisation eines einzelnen *H*-Strahls, v. H. Pose. (Ph.) 780
Attraktionserscheinungen: Über — des Quecksilbers in hohem Vakuum, v. W. I. Romanoff. (Ph.) 871
Auge: Die Unterschiedsschwelle des — bei kleinen Sehwinkeln, v. I. Runge 76

B.

Bahnbestimmung der Planeten und Kometen, v. G. Stracke. (B.) 657
Bär, R., Über eine lichtstarke Anordnung zur Beobachtung des Ramaneffektes in Flüssigkeiten und ihre Anwendung auf das Ramanspektrum des Benzols 856
Bauer, H., Über Zerstreuung und Brechung der Materiewellen 139
— Materiewellen- und Lichtquantenbrechung. . 597
Bavink, B., Oberstufe der Physik, v. F. Poske. In 7. Aufl. bearb. v. —. Ausg. B. (B.). . . 847
— Unterstufe der Physik, v. F. Poske. Unt. Mitw. v. — in 9. Aufl. neu bearb. v. E. C. Müller. Ausg. B. (B.) 847

Seite

Békésy, G. v., Zur Theorie des Hörens. 115
— Zur Theorie des Hörens. Über die eben merkbare Amplituden- und Frequenzänderung eines Tones. Die Theorie der Schwebungen 721
Benetzung: Sedimentation und —. (Künstliche Inversion des Benetzungswärmeeffektes und Benetzungswärmeproblem in physikalisch-chemischer Analyse), v. B. Iliin. (Ph.). . . 880
Benndorf, H., Über die experimentelle Erforschbarkeit der höheren Schichten der Atmosphäre. I. (Z. B.) 97
— — Bemerkungen v. H. Hergesell. 429
— — Erwiderung v. H. Benndorf. 429
Bennewitz, K., C. Wagner u. **K. Küchler,** Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten in gemischten Elektrolytlösungen und ihre Deutung im Sinne der Theorie von Debye, Hückel und Onsager 623
Benzol: Über eine lichtstarke Anordnung zur Beobachtung des Ramaneffektes in Flüssigkeiten und ihre Anwendung auf das Ramanspektrum des —, v. R. Bär. 856
Bergmann, L. u. **W. Düring,** Experimentelle Untersuchungen der Veränderung der Dielektrizitätskonstante eines verdünnten Gases durch Elektronen. (S.-Th.). 206
Berliner, A., Lehrbuch der Physik in elementarer Darstellung. 4. Aufl. (B.) 971
Beugung: Die — am ebenen, unendlich gut leitenden Gitter, v. G. Jaffé u. E. Fischer. . 87
Bewegungswiderstand: Der laminare —, v. H. Lorenz 201
Bewilogua, L., P. Debye u. **F. Ehrhardt,** Zerstreuung von Röntgenstrahlen an einzelnen Molekeln. (Vorläufige Mitteilung.) 84
Bildtelegraphie: Die —, v. P. Werk. (B.) . . . 657
Bioelektrostatik: Methoden der —, v. R. Keller u. J. Gicklhorn. (B.) 31
Biologie: Die Bedeutung der Physik für die —, v. E. G. Pringsheim. (Ph.) 948
Bitter, F., Diamagnetismus und Wellenmechanik 497
Blei: Über den Dampfdruck der Halogenide des Thalliums und —, v. F. Volmer. 590
Bleiakkumulator: Die Krankheiten des —, ihre Entstehung, Feststellung, Beseitigung, Verhütung, v. F. E. Kretzschmar. 3. verb. Aufl. (B.) 367
Blitzaufnahme: Über die Süringsche —, sowie über einige neuere, vermeintliche Kugelblitzaufnahmen, v. B. Walter. 261
Block, W., Messen und Wägen. (B.). 175
Blut: Quantitative Untersuchungen im Absorptionsspektrum des — und seiner Bestandteile, v. R. Suhrmann. (Ph.) 959
Boas, H.: v. K. Scheel. 609
Bodenforschung: Elektrische —, ihre physikalischen Grundlagen und ihre praktische Anwendung, v. W. Heine. (B.) 279
Bothe, W. u. **W. Kolhörster,** Die Natur der Höhenstrahlung. (Z.) 516
Braunkohle: Ergebnis des Preisausschreibens über einen Apparat zur Schnellbestimmung des Wassergehaltes von —. (T.). 32
Brechung: Über Zerstreuung und — der Materiewellen, v. H. Bauer 139
— Graphische Behandlung der Fresnelschen Formeln (Fall der —), v. G. Krompholz 251
Brechungsindex: Medien mit veränderlichem — und Lichtzerstreuung, v. R. Gans. (Handbuch der Experimentalphysik. Herausg. v. W. Wien u. F. Harms. Bd. 19.) (B.). . 606

Digitized by Google

Seite

Brendel, B., O. Mittelstaedt u. H. Sack, Dispersion der elektrolytischen Leitfähigkeit . . . 576
Brill, A., Vorlesungen über allgemeine Mechanik. (B.) . . . 847
Brodsky, A. E., Über den Potentialsprung: Metall-Lösung . . . 665
Broglie, M. et L. de, Introduction à la physique des rayons X et gamma. (B.) . . . 782
Brownsche Bewegung: Ableitung der Einsteinschen Formeln für die — aus Impulsen der Molekülstöße, v. V. Pospíšil . . . 82
— Ein allgemeiner Satz über die —, v. B. Hostinský. (Ph.) . . . 894
Brownsche Rotationsbewegung: Über die —, v. M. Ghosh . . . 160
Brüche, E., Über die Wirkungsquerschnittskurven der Kohlenwasserstoffketten. (Ph.) . . . 815
Bucherer, A. H.: Zur Erinnerung an —, v. R. Tomaschek . . . 1
Bull, L., La Cinématographie. (B.) . . . 328
Burbach, Th. u. L. Schiller, Über die Beziehung zwischen Widerstand und Wärmeübergang bei der Strömung in Rohren . . . 471

C.

Cabannes, J., La diffusion moléculaire de la lumière. (B.) . . . 972
Câmpan, T. I., Beitrag zum Studium der Gasionisation durch positive Ionen und der Sekundäremission aus Platin . . . 858
Campbell, N., Wasserstoff und die photoelektrische Emission aus Kalium . . . 537
Carborund: Zur elektrischen Leitfähigkeit des —, v. H. J. Seemann . . . 143
— siehe auch Karborund.
Chemie: Quantentheorie u. — (Leipziger Vorträge 1928). Herausg. v. H. Falkenhagen. (B.) . . . 558
— Lehrbuch der physikalischen —, v. K. Jellinek. I. u. II. Bd. 2. vollst. umgearb. Aufl. (B.) . . . 604
— Lehrbuch der physikalischen — in elementarer Darstellung, v. J. Eggert. 2. verb. Aufl. Gemeinsam bearb. m. L. Hock. (B.) 912
Chemisches Apparatewesen: Die Hauptversammlung der Dechema, Deutsche Gesellschaft für — v. 22.—24. Mai 1929 in Breslau. (T.) . . 175
Chemische Bindung: Röntgenspektrum und —, v. R. Swinne. (Z.) . . . 523
Chemische Konstanten und Dampfdruckkonstanten, v. A. Eucken. (Ph.) . . . 818
Cristescu, G. D., Photoelektrische oder thermoelektrische Verfahren zur Feststellung und Messung sehr kleiner Verschiebungen . . . 24
Czerny, M., Messungen der Dispersion und Absorption von *Na Cl* in seinem Reststrahlengebiet. (Ph.) . . . 910
— u. **H. Murmann,** Über die Sauggeschwindigkeit einer rotierenden Ölpumpe . . . 462

D.

Dadieu, A. u. K. W. F. Kohlrausch, Beiträge zur Kenntnis des Ramaneffektes . . . 384
Dampfdruck: Über den — der Halogenide des Thalliums und Bleis, v. F. Volmer . . . 590
Dampfdruckkonstanten: Chemische Konstanten und —, v. A. Eucken. (Ph.) . . . 818
Dämpfe: Über eine neue Methode zur Messung der relativen Zähigkeit von Gasen und —, v. A. Weißweiler . . . 364
Dämpfung: Antwort auf die Bemerkungen des Herrn Glitscher zu der Arbeit in der Physik. Zeitschrift 29, 295, 1928 „Eine neue Methode zur — der Schwingungen eines Kreiselkompasses", v. O. Martienssen . . . 231
— — Erwiderung, v. K. Glitscher . . . 232
— — Schluß-Erwiderung, v. O. Martienssen . 232
Danneel, H., Elektrochemie und ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. IV. (B.) . . . 31
Danzig: Das neue physikalische Institut der Technischen Hochschule —, v. F. Wolf . . . 785
Danziger Hochschule: Die — lädt ein zum 25-jährigen Bestehen 18.—20. Juli 1929. (T.) 208
Debye, P., Interferometrische Messungen am Molekül. (Z.) . . . 524
— **L. Bewilogua u. F. Ehrhardt,** Zerstreuung von Röntgenstrahlen an einzelnen Molekeln. (Vorläufige Mitteilung.) . . . 84
Debye: Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten in gemischten Elektrolytlösungen und ihre Deutung im Sinne der Theorie von —, Hückel und Onsager, v. K. Bennewitz, C. Wagner u. K. Küchler . . . 623
Debyesche Theorie: Die innere Reibung von elektrolytischen Lösungen und ihre Deutung nach der —, v. H. Falkenhagen u. M. Dole . . . 611
Demonstrationsversuche: Zwei —, v. J. Zahradníček . . . 554
Demski, A., Die experimentelle Prüfung des Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes für Elektronen, die aus einer Glühkathode austreten . . . 291
Deubner, A., Eine empfindliche Methode zur Vergleichung von Elektrolytwiderständen bei Hochfrequenz. (Ph.) . . . 946
— u. **J. Malsch,** Ein einfacher elektro-optischer Versuch . . . 506
Deutschmann, W. u. W. Schottky, Zum Mechanismus der Richtwirkung in Kupferoxydulgleichrichtern. (Ph.) . . . 839
Deviation und Kompensation, v. Th. Vahlen. (B.) . . . 408
Diamagnetismus und Wellenmechanik, v. F. Bitter . . . 497
Dielektrizitätskonstante: Experimentelle Untersuchungen der Veränderung der — eines verdünnten Gases durch Elektronen, v. L. Bergmann u. W. Düring. (S.-Th.) . . . 206
— und Assoziation. (Nach Versuchen in hohen elektrischen Feldern), v. J. Malsch. (Ph.) . . 837
Dielektrizitätskonstanten: Über die — einiger Metalldämpfe, v. F. Krüger u. F. Maske . . 314
Diffusion: Eine neue Mikromethode zur Messung der — ungefärbter Substanzen, v. R. Zuber. (Ph.) . . . 882
Dimensionstheorie, v. K. Menger. (B.) . . . 63
Dingler, H., Das Experiment, sein Wesen und seine Geschichte. (B.) . . . 559
Dipolmoment: Das — als charakteristische Gruppeneigenschaft, v. K. Höjendahl . . . 391
Dipolmomente und Konstitution einiger Molekeln, v. R. Sängewald u. A. Weißberger. (S.-Th.) . . . 268
— Zur Frage der Additivität molekularer —, v. A. Eucken u. L. Meyer . . . 397
Dipolsubstanzen: Eine eigentümliche Gesetzmäßigkeit der Molekularpolarisation einiger reiner —, v. P. Groß . . . 504
Diracsche Theorie: Über den Begriff der Geschwindigkeit in der — des Elektrons, v. V. Fock. (Ch.) . . . 654

Digitized by Google

Seite

Dispersion: Die — und Absorption von Röntgenstrahlen, v. H. A. Kramers. (Z.) 522
— der elektrolytischen Leitfähigkeit, v. B. Brendel, O. Mittelstaedt u. H. Sack 576
— und Absorption, v. G. Jaffé. (Handbuch der Experimentalphysik. Herausg. v. W. Wien u. F. Harms. Bd. 19.) (B.) 606
— Messungen der — und Absorption von *Na Cl* in seinem Reststrahlengebiet, v. M. Czerny. (Ph.) 910
Dispersionstheorie im Röntgengebiet, v. R. de L. Kronig. (Z.) 521
Dissoziationsvorgänge: Über Ionisations- und — in einfachen Gasen, v. H. Kallmann u. B. Rosen. (Ph.) 772
Dole, M. u. H. Falkenhagen, Die innere Reibung von elektrolytischen Lösungen und ihre Deutung nach der Debyeschen Theorie 611
Dolejšek, V. u. K. Pestrecov, Die Bestimmung des Niveauverlaufes im periodischen System aus den Werten der achten Gruppe. (Ph.) . . . 898
Donat, K., O. Erbacher u. K. Philipp, Über einige apparative Hilfsmittel bei radioaktiven Untersuchungen 913
Dreiatomige Gase: Über die Molekularstruktur —, v. P. N. Ghosh u. P. C. Mahanti. I. Teil: CO_2, SO_2, CS_2 und NO_2. 531
Druck: Der Einfluß allseitigen — auf die metallische Leitfähigkeit in tiefer Temperatur (Kupfer), v. H. J. Seemann. 256
— Kolonnenionisation in Gasen bei erhöhtem—, v. G. Jaffé 849
Druckgefälle: Bemerkungen über den Reibungswiderstand und das —, v. S. Tarassenko 403
Duckert, P., Zur Frage der Küstenbrechung und Peilschwankung elektromagnetischer Wellen. (B.) 328
Düring, W. u. L. Bergmann, Experimentelle Untersuchungen der Veränderung der Dielektrizitätskonstante eines verdünnten Gases durch Elektronen. (S.-Th.) 206

E.

Edelgasmoleküle: Über den Wirkungsquerschnitt der — gegenüber Elektronen unterhalb I Volt, v. C. Ramsauer u. R. Kollath. (Ph.) 760
Eggert, J., Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. 2. verb. Aufl. Gemeinsam bearb. m. L. Hock. (B.) . . . 912
Ehrhardt, F., P. Debye u. L. Bewilogua, Zerstreuung von Röntgenstrahlen an einzelnen Molekeln. (Vorläufige Mitteilung.) 84
Eigenwerte: Über merkwürdige diskrete —, v. J. v. Neumann u. E. Wigner 465
— Über das Verhalten von — bei adiabatischen Prozessen, v. J. v. Neumann u. E. Wigner 467
Einfaden-Elektrometer: Über einen neuen Apparat zur Registrierung der Ausschläge von — und Zweifaden-Elektrometern, v. O. Mathias u. V. F. Hess 508
Einsehen: Verstehen und —, v. K. Schunck. (B.) 608
Einsteinsche einheitliche Feldtheorie: Die — und die Quantentheorie, v. J. Tamm. (Ch.) 652
Einsteinsche Feldtheorie: Eine kleine Bemerkung zur neuen —, v. J. Grommer. (Ch.) . . . 645
Einsteinsche Formeln: Ableitung der — für die Brownsche Bewegung aus Impulsen der Molekülstöße, v. V. Pospíšil 82
Einsteinsche Theorie: Über den Zusammenhang zwischen der — des Fernparallelismus und der fünfdimensionalen Feldtheorie, v. H. Mandel. (Ch.) 646

Seite

Eisen: Polymorphe Umwandlungen des — in ihren Beziehungen zu den Atomradien, v. F. Wever. (Z.) 520
Elastische Wellen: Über Fortpflanzung von — in viskosen Medien, v. B. Gutenberg. . . 230
Elektrisch erregte mechanische Schwingungen: Über die Konstanz — und ihre Anwendung, v. W. Hensel. (S.-Th.) 274
Elektrische Bodenforschung, ihre physikalischen Grundlagen und ihre praktische Anwendung, v. W. Heine. (B.) 279
Elektrische Festigkeit: Die — flüssiger Isolierstoffe, v. A. Gyemant. (Z. B.) 33
Elektrische Konstanten: Über die Abhängigkeit einiger — und elektrooptischer Konstanten von Nitrobenzol und Nitrotoluol vom Reinheitsgrade, v. F. Hehlgans. (Ph.) 942
Elektrische Leitfähigkeit: Zur — des Carborunds, v. H. J. Seemann 143
Elektrische Momente: Über die — einiger unstarrer Moleküle, v. A. Weißberger u. R. Sängewald 792
Elektrische Oberflächeneigenschaften: Beziehungen zwischen dem normalen lichtelektrischen Effekt und — verschiedener Metalle, v. R. Suhrmann. (Ph.) 939
Elektrische Wellen: Radiotechnik VI, Die —, v. F. Kiebitz. (B.) 848
Elektrischer Widerstand: Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium IV. — von Gold in magnetischen Feldern bei tiefen Temperaturen, v. W. Meißner u. H. Scheffers. (Ph.) 827
Elektrizität: Einführung in die Theorie der — und des Magnetismus, v. M. Planck. (Einführung in die theoretische Physik, III. Bd. 2. Aufl.). (B.) 720
Elektrizitätsleitung: Über einen Fall von direktem Übergang der unselbständigen zur selbständigen — in stark ionisierten Gasen von hohem Druck, v. R. Thaller. 59
Elektrizitätsverteilung: Die — im Atom, v. D. R. Hartree. (Z.) 517
Elektrochemie und ihre physikalisch-chemischen Grundlagen, v. H. Danneel. IV. (B.) . . . 31
Elektrolyte: Messungen der Gefrierpunktserniedrigung von verdünnten wässerigen Lösungen, die Gemische zweier — sind, v. R. Wesøe 412
— Zur Individualität der integralen Verdünnungswärmen starker —, v. E. Lange u. J. Meixner 670
Elektrolytischer Generator: Einige Versuche mit dem —, v. V. M. Schulgin 235
Elektrolytische Leitfähigkeit: Dispersion der —, v. B. Brendel, O. Mittelstaedt u. H. Sack 576
Elektrolytische Lösungen: Die innere Reibung von — und ihre Deutung nach der Debyeschen Theorie, v. H. Falkenhagen u. M. Dole 611
Elektrolytlösungen: Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten in gemischten — und ihre Deutung im Sinne der Theorie von Debye, Hückel und Onsager, v. K. Bennewitz, C. Wagner u. K. Küchler 623
Elektrolytwiderstände: Eine empfindliche Methode zur Vergleichung von — bei Hochfrequenz, v. A. Deubner. (Ph.) 940
Elektromagnet: Über den Bau eines großen —, v. A. Glaser 472
— — Berichtigung 664

Digitized by Google

Seite

Elektromagnetische Wellen: Zur Frage der Küstenbrechung und Peilschwankung —, v. P. Duckert. (B.) 328
— Über die Ausbreitung der ebenen — im kugelsymmetrischen Gravitationsfelde, v. W. Alexandrow 480
— Die Ausbreitung der —, v. A. Sacklowski. (2. Band der Einzeldarstellungen aus der elektrischen Nachrichtentechnik.) Mit einer Einführg. v. K. W. Wagner. I. Aufl. (B.). . 559
Elektrometer: Über einen neuen Apparat zur Registrierung der Ausschläge von Ein- und Zweifaden—, v. O. Mathias u. V. F. Hess 508
Elektron: Über den Begriff der Geschwindigkeit in der Diracschen Theorie des —, v. V. Fock. (Ch.) 654
— Versuch einer quantentheoretischen Berechnung der Massen von Proton und —, v. R. Fürth. (Ph.) 895
Elektronen: Experimentelle Untersuchungen der Veränderung der Dielektrizitätskonstante eines verdünnten Gases durch —, v. L. Bergmann u. W. Düring. (S.-Th.) 206
— Über die Höchstgeschwindigkeit lichtelektrischer — im selektiven Empfindlichkeitsbereich des Kaliums, v. H. Teichmann. (S.-Th.) 206
— Die experimentelle Prüfung des Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes für —, die aus einer Glühkathode austreten, v. A. Demski 291
— Die Wiedervereinigung von positiven Ionen mit freien —, v. R. Seeliger. (Z. B.) 329
— Nachweis langsamer — mit Hilfe des Geigerschen Zählers und Untersuchung der aus dünnen Schichten ausgelösten Photoelektronen, v. H. Kallmann. (Nach Versuchen gemeinsam mit H. v. Hornbostel.) (Z.) . . 526
— Über den Wirkungsquerschnitt der Edelgasmoleküle gegenüber — unterhalb I Volt, v. C. Ramsauer u. R. Kollath. (Ph.). . . . 760
— Bemerkungen zur Ionisierungswirkung schneller —, v. H. Kulenkampff. (Ph.). 777
— Über spiegelnde und totale Reflexion der —, v. E. Rupp. (Ph.) 935
Elektronenaustritt: Experimentelles über den — aus Metallen, v. F. Rother u. E. Münder. (Vorläufige Mitteilung.) (N.). 65
Elektronenemission: Die Theorie der — der Metalle, v. L. Nordheim. (Z. B.). 177
Elektronenstoß: Die Anregung des sichtbaren „roten" und „blauen" Argonspektrums durch —, v. B. Schulze. (S.-Th.). 169
Elektronenstoßanregung: Die Lichtausbeute bei —, v. W. Hanle. (Nach gemeinsamen Untersuchungen mit W. Schaffernicht.) (Ph.) 901
Elektronenstrahlen: Über das Schwärzungsgesetz der photographischen Platte für —, v. W. Seitz u. G. Harig. (Ph.) 758
Elektronentheorie: The — of Valency, v. N. V. Sidgwick. (B.) 95
— Einige Bemerkungen zur — der Metalle, v. J. Frenkel. (Ch.) 713
Elektronenzählrohr: Zur Wirkungsweise des — von Geiger und Müller, v. H. Kniepkamp 237
— Technische Bemerkungen zum —, v. H. Geiger u. W. Müller. 489
— Dosierung von Radiumpräparaten mit dem — nach der γ-Strahlmethode, v. H. Neufeldt. 494
— Demonstration des — v. H. Geiger u. W. Müller. (Z.) 523

Seite

Elektrooptische Konstanten: Über die Abhängigkeit einiger elektrischer und — von Nitrobenzol und Nitrotoluol vom Reinheitsgrade, v. F. Hehlgans. (Ph.) 942
Elektrooptischer Versuch: Ein einfacher —, v. A. Deubner u. J. Malsch. 506
Elemente: Künstliche Verwandlung der — (Zertrümmerung der Atome), v. H. Pettersson. Aus dem Schwedischen übersetzt v. E. Kirsch. (B.) 280
— Geochemische Verteilungsgesetze der —, v. V. M. Goldschmidt. (Z.) 519
Emission: Über die positive — des Palladiums, v. M. Wolfke u. J. Rolinski. (Ph.) 817
Ende, W., Über Kontaktpotentiale zwischen gleichen Metallen 477
Energie: Über eine neue Form quantifizierter — im Quecksilberatom. Die Möglichkeit einer Rotation, v. R. G. Loyarte 678
— Fragen der — -erzeugung, -fortleitung und -verwendung. 10 Vortragsreihen. Hochschulkursus Darmstadt. (T.) 96
Energiegleichung zur Berechnung des Widerstandes und der Fallgeschwindigkeit von Steinen im Wasser, v. F. M. Exner. 458
Energieströmung: Die — bei der Totalreflexion, v. J. Picht. (Ph.) 905
Energieumsatz: Der — divergenter Ströme, v. H. Lorenz 77
Energieverteilung der primären β-Strahlen und die daraus zu folgernde γ-Strahlung, v. L. Meitner. (Z.) 515
Erbacher, O., K. Philipp u. K. Donat, Über einige apparative Hilfsmittel bei radioaktiven Untersuchungen 913
Erdoberfläche: Rhythmische Phänomene der —, v. H. Kaufmann. (B.). 604
Erdströme, v. F. Ollendorff. (B.) 279
Eucken, A., Chemische Konstanten und Dampfdruckkonstanten. (Ph.) 818
— u. **L. Meyer,** Zur Frage der Additivität molekularer Dipolmomente 397
Exner, F. M., Energiegleichung zur Berechnung des Widerstandes und der Fallgeschwindigkeit von Steinen im Wasser. 458
Experiment: Das —, sein Wesen und seine Geschichte, v. H. Dingler. (B.). 559
Experimentalphysik: Handbuch der —, v. W. Wien u. F. Harms. Bd. 25. I. Teil: Geophysik, I. Teil. (B.). 430
— — Bd. 19. (B.) 606
— Lehrbuch der — für Studierende, v. E. Warburg. 21. u. 22. völlig neubearb. Aufl. (B.) 784
Extensometer: Ein neues —, v. I. Zahradníček. 925

F.

Falkenhagen, H., Zur Theorie der Gesamtkurve des Wien-Effektes. (S.-Th.). 163
— Quantentheorie und Chemie (Leipziger Vorträge 1928). (B.). 558
— u. **M. Dole,** Die innere Reibung von elektrolytischen Lösungen und ihre Deutung nach der Debyeschen Theorie. 611
Fallgeschwindigkeit: Energiegleichung zur Berechnung des Widerstandes und der — von Steinen im Wasser, v. F. M. Exner 458
Feinmechanik: Bauelemente der —, v. O. Richter u. R. v. Voss. (B.). 655
Feldgeometrie: Einige Bemerkungen über die —, v. V. Fréedericksz u. A. Isakson. (Ch.) 645

Digitized by Google

Seite

Feldtheorie: Eine kleine Bemerkung zur neuen Einsteinschen —, v. J. Grommer. (Ch.) . . 645
— Über den Zusammenhang zwischen der Einsteinschen Theorie des Fernparallelismus und der fünfdimensionalen —, v. H. Mandel. (Ch.) 646
— Über die Lösung einiger Probleme in der neuen —, v. I. Tamm u. M. Leontowitsch. (Ch.) 648
— Die Einsteinsche einheitliche — und die Quantentheorie, v. I. Tamm. (Ch.) 652
Fernparallelismus: Über den Zusammenhang zwischen der Einsteinschen Theorie des — und der fünfdimensionalen Feldtheorie, v. H. Mandel. (Ch.) 646
Fernsprechverkehr: Zur Theorie des —, v. K. Frei. (B.) 971
Ferromagnetismus: Über Kristallstruktur und —, v. W. Schmidt 259
Feste Körper: Über eine Apparatur zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung — bei hohen Temperaturen, v. H. Gerdien u. W. Jubitz. (Ph.) 826
Fischer, E. u. G. Jaffé, Die Beugung am ebenen, unendlich gut leitenden Gitter. 87
Flächenzentriert-kubisches Raumgitterschema: Über eine einfache Möglichkeit der anschaulichen Darstellung der Röntgenniveaus durch ein —, v. R. Reinicke. 693
Flamm, L., Wellenpartikel. (Ph.) 893
Fleischer, R., Beitrag zu R. Suhrmann, Wasserstoff-Ionen als Ursache für das Auftreten der lichtelektrischen spektralen Selektivität des Kaliums 320
Flügelmessungen: Der Genauigkeitsgrad von — bei Wasserkraftanlagen, v. A. Staus. (B.) . . 847
Flüssigkeit: Über den Wärmeaustausch bei turbulenter Strömung einer — oder eines Gases, v. S. Tarassenko 252
Flüssigkeiten: Über eine lichtstarke Anordnung zur Beobachtung des Ramaneffektes in — und ihre Anwendung auf das Ramanspektrum des Benzols, v. R. Bär 856
Flüssigkeitsinterferenzen, v. J. A. Prins. (Z.) . 525
Fock, V., Über den Begriff der Geschwindigkeit in der Diracschen Theorie des Elektrons. (Ch.) 654
— **u. D. Iwanenko,** Zur Quantengeometrie. (Ch.) 648
Fowler, R. H., Statistical Mechanics. (B.) . . . 431
Frank, Ph., Die Grundbegriffe der analytischen Mechanik als Grundlage der Quanten- und Wellenmechanik. (Z. B.) 209
Fraenkel, A., Einleitung in die Mengenlehre. 3. Aufl. (B.) 63
Fränz, H., Zur Zählung von α- und H-Teilchen mit dem Multiplikationszähler. (Ph.) . . . 810
Fréedericksz, V. u. A. Isakson, Einige Bemerkungen über die Feldgeometrie. (Ch.) . . . 645
Frei, K., Zur Theorie des Fernsprechverkehrs. (B.) 971
Frenkel, J., Einige Bemerkungen zur Elektronentheorie der Metalle. (Ch.) 713
— Zur Heitler-Londonschen Theorie der homöopolaren Moleküle. (Nachträgliche Bemerkung.) (Ch.) 716
Fresnelsche Formeln: Graphische Behandlung der — (Fall der Brechung), v. G. Krompholz . 251
Fünfdimensionale Feldtheorie: Über den Zusammenhang zwischen der Einsteinschen Theorie des Fernparallelismus und der —, v. H. Mandel. (Ch.) 646
Fürth, R., Versuch einer quantentheoretischen Berechnung der Massen von Proton und Elektron. (Ph.) 895
— Physik in der Zelle I. (Ph.) 951

G.

Gabor, D., Kathodenoszillograph. (B.) 94
Galilei und seine Zeit, v. L. Olschki. (B.) . . 560
Gamow, G., Über die Struktur des Atomkernes. (Ch.) 717
Ganguli, A. u. K. Kar, Über die statistische Begründung der Langmuirschen Adsorptionsformel 918
Gans, R., Der Zufall in der Physik. (B.) 328
— Medien mit veränderlichem Brechungsindex und Lichtzerstreuung. (Handbuch der Experimentalphysik. Herausg. v. W. Wien u. F. Harms. Bd. 19.) (B.) 606
Gas: Über den Wärmeaustausch bei turbulenter Strömung einer Flüssigkeit oder eines —, v. L. Tarassenko. 252
— Experimentelle Untersuchungen der Veränderung der Dielektrizitätskonstante eines verdünnten — durch Elektronen, v. L. Bergmann u. W. Düring. (S.-Th.) 206
Gase: Über einen Fall von direktem Übergang der unselbständigen zur selbständigen Elektrizitätsleitung in stark ionisierten — von hohem Druck, v. R. Thaller 59
— Über die „mechanische" Ionisation von — durch extremen Druck bei beliebig tiefer Temperatur, v. W. Anderson 300
— Über eine neue Methode zur Messung der relativen Zähigkeit von — und Dämpfen, v. A. Weißweiler 304
— Über die Molekularstruktur dreiatomiger —, v. P. N. Ghosh u. P. C. Mahanti. I. Teil: CO_2, SO_2, CS_2 und NO_2 531
— Über Ionisations- und Dissoziationsvorgänge in einfachen —, v. H. Kallmann u. B. Rosen. (Ph.) 772
— Kolonnenionisation in — bei erhöhtem Druck, v. G. Jaffé 849
— Über Aktivierung von Metallen im Hochvakuum zu Sorbentien beliebiger, auch inerter —, v. M. A. Schirmann. (Thermische Molekular-Sorption.) (Ph.) 876
Gasionisation: Beitrag zum Studium der — durch positive Ionen und der Sekundäremission aus Platin, v. T. I. Câmpan 858
Gefrierpunktserniedrigung: Messungen der — von verdünnten wässerigen Lösungen, die Gemische zweier Elektrolyte sind, v. R. Wesøe 412
Geiger, H. u. W. Müller, Technische Bemerkungen zum Elektronenzählrohr 489
— Demonstration des Elektronenzählrohrs. (Z.) 523
Geiger: Zur Wirkungsweise des Elektronenzählrohres von — und Müller, v. H. Kniepkamp 237
Geigerscher Zähler: Nachweis langsamer Elektronen mit Hilfe des — und Untersuchung der aus dünnen Schichten ausgelösten Photoelektronen, v. H. Kallmann. (Nach Versuchen gemeinsam mit H. v. Hornbostel.) (Z.) 520
Generator: Einige Versuche mit dem elektrolytischen —, v. V. M. Schulgin 235
Gent, W., Die Philosophie des Raumes und der Zeit. (B.) 657
Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, v. V. M. Goldschmidt. (Z.) 519
Geologie und Radioaktivität, v. G. Kirsch. (B.) 783
Geometrie: Lineare — im Hilbertschen Raum, v. V. Ambarzumian. (Ch.) 651
Geometrische Optik: Über einen grundlegenden Satz der —, v. M. Herzberger. (S.-Th.) . 165
Geophysik: C. Angenheister —. (Handbuch der Experimentalphysik, herausgegeben von W. Wien u. F. Harms, Bd. 25, I) (B.) 430

Digitized by Google

Seite

Georgii, W., Wettervorhersage. (B.) 31
Gerdien, H. u. W. Jubitz, Über eine Apparatur zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung fester Körper bei hohen Temperaturen. (Ph.) 826
Gerding, H. u. A. Smits, Über den photoelektrischen Effekt des Aluminiums und seiner Amalgame. I. 322
Gerlach, W., Über das Wesen physikalischer Erkenntnis und Gesetzmäßigkeit. (B.) 432
Geschwindigkeit: Über den Begriff der — in der Diracschen Theorie des Elektrons, v. V. Fock. (Ch.) 654
Geschwindigkeitsverteilung: Die — bei gradlinigen turbulenten Strömungen, v. M. F. Treer 542
Geschwindigkeitsverteilungsgesetz: Die experimentelle Prüfung des Maxwellschen — für Elektronen, die aus einer Glühkathode austreten, v. A. Demski 291
— Ein Demonstrationsapparat zum Maxwellschen —, v. F. A. Schulze 325
Ghosh, M., Über die Brownsche Rotationsbewegung 160
— **P. N. u. P. C. Mahanti**, Über die Molekularstruktur dreiatomiger Gase. I. Teil: CO_2, SO_2, CS_2 und NO_2 531
Gicklhorn, J. u. R. Keller, Methoden der Bioelektrostatik. (B.) 31
Gitter: Die Beugung am ebenen, unendlich gut leitenden —, v. G. Jaffé u. E. Fischer. . . . 87
Glaser, A., Über den Bau eines großen Elektromagneten 472
— — Berichtigung 664
Glastechnische Gesellschaft: Die Deutsche — in Frankfurt/M. 12. Tagung in Berlin vom 14. bis 16. November 1929. (T.) 720
Gleichförmige Translationen: Die Relativitätstheorie für —. (H. A. Lorentz, Vorlesungen über theoretische Physik an der Universität Leiden, IV.) (B.) 605
Glimmentladung: Der Einfluß des Wärmeübergangs auf die —, v. J. Schmekel 81
Glitscher, K.: Antwort auf die Bemerkungen des Herrn — zu der Arbeit in der Physik. Zeitschr. 29, 295, 1928 „Eine neue Methode zur Dämpfung der Schwingungen eines Kreiselkompasses", v. O. Martienssen 231
— — Erwiderung, v. K. Glitscher 232
— — Schluß-Erwiderung, v. O. Martienssen 232
Glühelektronenemission: Der Einfluß von Oberflächenschichten auf die — der Metalle, v. C. Zwikker 578
Glühkathode: Die experimentelle Prüfung des Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes für Elektronen, die aus einer — austreten, v. A. Demski 291
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Systemnummer 21: Natrium. (B.) 556
Gold: Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium IV. Elektrischer Widerstand von — in magnetischen Feldern bei tiefen Temperaturen, v. W. Meißner u. H. Scheffers. (Ph.) . . 827
Goldschmidt, V. M., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. (Z.) 519
Gradlinige turbulente Strömungen: Die Geschwindigkeitsverteilung bei —, v. M. F. Treer. . 542
Graff, K., Grundriß der Astrophysik. (B.) . . . 367
Graphische Behandlung der Fresnelschen Formeln (Fall der Brechung), v. G. Krompholz 251
Gravitationsfeld: Über die Ausbreitung der ebenen elektromagnetischen Wellen im kugelsymmetrischen —, v. W. Alexandrow . . 480

Seite

Grommer, J., Eine kleine Bemerkung zur neuen Einsteinschen Feldtheorie. (Ch.). 645
Groß, P., Eine eigentümliche Gesetzmäßigkeit der Molekularpolarisation einiger reiner Dipolsubstanzen 504
Grotrian, W., Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen. Teil I. II. (B.) . . . 207
Günther, E., Physikalisches Arbeitsbuch. I. Teil, Unterstufe. (B.) 608
Gurevič, M. M., Eine Vektordarstellung der photometrischen Größen 640
Gutenberg, B., Über Fortpflanzung von elastischen Wellen in viskosen Medien 230
Gyemant, A., Die elektrische Festigkeit flüssiger Isolierstoffe. (Z. B.) 33

H.

Haas, A., Materiewellen und Quantenmechanik. (B.). 488
Hahn, H., Handbuch für physikalische Schülerübungen. 3., verb. u. umgearb. Aufl. (B.). 280
Hall-Effekt: Zur Theorie des —, v. R. Peierls. (S.-Th.) 273
Halogenide: Über den Dampfdruck der — des Thalliums und Bleis, v. F. Volmer 590
Handbuch der Astrophysik. Herausg. v. G. Eberhard, A. Kohlschütter, H. Ludendorff. Bd. IV: Das Sonnensystem. (B.) 783
Handbuch der Experimentalphysik, v. W. Wien u. F. Harms. Bd. 25. I. Teil: Geophysik, I. Teil. (B.) 430
— — Bd. 19. (B.) 606
Hanle, W., Die optische Anregungsfunktion der Heliumlinien. (S.-Th.) 169
— Die Lichtausbeute bei Elektronenstoßanregung. (Nach gemeinsamen Untersuchungen mit W. Schaffernicht.) (Ph.) 901
Harig, G., Über die Absorption ultravioletten Lichtes durch flüssiges Kohlendioxyd . . . 8
— **u. W. Seitz**, Über das Schwärzungsgesetz der photographischen Platte für Elektronenstrahlen. (Ph.) 758
Harms, F. u. W. Wien, Handbuch der Experimentalphysik. Bd. 25. I. Teil: Geophysik, I. Teil. (B.) 430
— — Bd. 19. (B.) 606
Hartmannsche Beziehung: Über die — zur Eichung von Spektralapparaten, v. F. Hoffmann 238
Hartree, D. R., Die Elektrizitätsverteilung im Atom. (Z.) 517
Hehlgans, F., Über die Abhängigkeit einiger elektrischer und elektrooptischer Konstanten von Nitrobenzol und Nitrotoluol vom Reinheitsgrade. (Ph.) 942
Heine, W., Elektrische Bodenforschung, ihre physikalischen Grundlagen und ihre praktische Anwendung. (B.) 279
Heitler, W., Die Quantentheorie der Valenz. (Ch.) 713
Heitler: Zur —-Londonschen Theorie der homöopolaren Moleküle, v. J. Frenkel. (Nachträgliche Bemerkung.) (Ch.) 716
Heitlersche Theorie: Die — der konzentrierten Lösungen, v. L. Vieth 126
Helium: Messungen mit Hilfe von flüssigem — IV. Elektrischer Widerstand von Gold in magnetischen Feldern bei tiefen Temperaturen, v. W. Meißner u. H. Scheffers. (Ph.) . . . 827
Heliumatom: Die Energie des — im Grundzustande, v. E. A. Hylleraas. 249

Digitized by Google

Seite

Heliumlinien: Die optische Anregungsfunktion der —, v. W. Hanle. (S.-Th.) 109
Heller, W. u. B. Lange, Tellur-Thermoelemente 419
Helligkeitsverteilung: Über die — am Himmel, v. G. I. Pokrowski 697
Hellmann, H., Analyse von Absorptionskurven für allseitige Inzidenz inhomogener Strahlung bei ebenen Grenzflächen 357
Hensel, W., Über die Konstanz elektrisch erregter mechanischer Schwingungen und ihre Anwendung. (S.-Th.) 274
Hergesell, H., Bemerkungen zu: H. Benndorf, „Über die experimentelle Erforschbarkeit der höheren Schichten der Atmosphäre" 429
— — Erwiderung v. H. Benndorf. 429
Herzberger, M., Über einen grundlegenden Satz der geometrischen Optik. (S.-Th.) 165
Heß, V. F. u. O. Mathias, Über einen neuen Apparat zur Registrierung der Ausschläge von Ein- und Zweifaden-Elektrometern. 508
— — Neue Registrierungen der kosmischen Ultrastrahlung auf dem Sonnblick (3100m). (Ph.) 766
Heßsche Strahlung: Neue Untersuchungen über die durchdringende —, v. E. Steinke. (Ph.) 767
Hilbertscher Raum: Lineare Geometrie im —, v. V. Ambarzumian. (Ch.) 651
Himmel: Über die Helligkeitsverteilung am —, v. G. I. Pokrowski 697
Himmels-Almanach für das Jahr 1929, v. J. Plaßmann. (B.) 63
Hitzdrahtmikrophon: Messung der Schalldurchlässigkeit mit Hilfe des —, v. H. Kietz . . 145
Höchfrequenz: Eine empfindliche Methode zur Vergleichung von Elektrolytwiderständen bei —, v. A. Deubner. (Ph.) 946
Hochvakuum: Über Aktivierung von Metallen im — zu Sorbentien beliebiger, auch inerter Gase, v. M. A. Schirmann. (Thermische Molekular-Sorption.) (Ph.) 876
Hock, L., Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung, v. J. Eggert. 2. verb. Aufl. Gemeinsam bearb. m. —. (B.) 912
Hoffmann, F., Über die Hartmannsche Beziehung zur Eichung von Spektralapparaten 238
— **G.,** Absorption in angeregten Zuständen. (S.-Th.) 169
Höhenstrahlung: Die Natur der —, v. W. Bothe u. W. Kolhörster. (Z.) 516
— Bemerkungen zum Absorptionsgesetz der durchdringenden —, v. H. Kulenkampff 561
Höjendahl, K., Das Dipolmoment als charakteristische Gruppeneigenschaft. 391
Homoöpolare Moleküle: Zur Heitler-Londonschen Theorie der —, v. J. Frenkel. (Nachträgliche Bemerkung.) (Ch.) 716
Hören: Zur Theorie des —, v. G. v. Békésy. . 115
— Zur Theorie des —. Über die eben merkbare Amplituden- und Frequenzänderung eines Tones. Die Theorie der Schwebungen, v. G. v. Békésy 721
Hornbostel, H. v.: Nachweis langsamer Elektronen mit Hilfe des Geigerschen Zählers und Untersuchung der aus dünnen Schichten ausgelösten Photoelektronen, v. H. Kallmann. (Nach Versuchen gemeinsam mit —.) (Z.) . 526
Hostinský, B., Ein allgemeiner Satz über die Brownsche Bewegung. (Ph.) 894
Hückel: Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten in gemischten Elektrolytlösungen und ihre Deutung im Sinne der Theorie von Debye, — und Onsager, v. K. Bennewitz, C. Wagner u. K. Küchler. 623

Seite

Hydrodynamik: Neuere Methoden und Ergebnisse der —, v. C. W. Oseen. (B.) 61
Hylleraas, E. A., Die Energie des Heliumatoms im Grundzustande 249

I.

Ilberg, W. u. F. Schröter, Vergleich von Selen- und Photozellen 801
Iliin, B, Sedimentation und Benetzung. (Künstliche Inversion des Benetzungswärmeeffektes und Benetzungswärmeproblem in physikalisch-chemischer Analyse.) (Ph.) 880
Integrale Verdünnungswärmen: Zur Individualität der — starker Elektrolyte, v. E. Lange u. J. Meixner. 670
Interferometer: Ein — zur Untersuchung von Wachstumsvorgängen, v. K. W. Meißner. (Ph.) 965
Interferometrische Messungen am Molekül, v. P. Debye. (Z.) 524
Ionen: Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und — mit ein, zwei und drei Valenzelektronen, v. W. Grotrian. Tl. I. II. (B.) 207
— Die Wiedervereinigung von positiven — mit freien Elektronen, v. R. Seeliger. (Z. B.) . 329
— Beitrag zum Studium der Gasionisation durch positive — und der Sekundäremission aus Platin, v. T. I. Câmpan 858
Ionenbeweglichkeiten: Überführungszahlen und — in gemischten Elektrolytlösungen und ihre Deutung im Sinne der Theorie von Debye, Hückel und Onsager, v. K. Bennewitz, C. Wagner u. K. Küchler. 623
Ionisation: Über die „mechanische" — von Gasen durch extremen Druck bei beliebig tiefer Temperatur, v. W. Anderson 360
— Nachweis von Atomtrümmern aus Aluminium durch Messung der — eines einzelnen *H*-Strahls, v. H. Pose. (Ph.) 780
Ionisations-Spektrometer: Ein — für langwellige Röntgenstrahlen, v. H. Kulenkampff u. B. Woernle. 551
Ionisationsvorgänge: Über — und Dissoziationsvorgänge in einfachen Gasen, v. H. Kallmann u. B. Rosen. (Ph.) 772
Ionisierte Gase: Über einen Fall von direktem Übergang der unselbständigen zur selbständigen Elektrizitätsleitung in stark — von hohem Druck, v. R. Thaller 59
Ionisierungswirkung: Bemerkungen zur — schneller Elektronen, v. H. Kulenkampff. (Ph.) 777
Isakson, A. u. V. Fréedericksz, Einige Bemerkungen über die Feldgeometrie. (Ch.) . . . 645
Isolierstoffe: Die elektrische Festigkeit flüssiger —, v. A. Gyemant. (Z. B.) 33
Issendorff, J. v.: Bemerkung zu der Veröffentlichung von Herrn —. (Physik. Zeitschr. 29, 857, 1928: „Die Verdampfung an der Kathode des *Hg*-Lichtbogens"), v. E. Kobel . . 233
Iwanenko, D. u. V. Fock, Zur Quantengeometrie. (Ch.) 648

J.

Jacobi, W., Über die Ladungen der Quecksilberatome im Kanalstrahl 568
Jaffé, G., Dispersion und Absorption. (Handbuch der Experimentalphysik. Herausg. v. W. Wien u. F. Harms. Bd. 19.) (B.) 606
— Kolonnenionisation in Gasen bei erhöhtem Druck 849

Digitized by Google

Seite

Jaffé, G. u. **E. Fischer,** Die Beugung am ebenen, unendlich gut leitenden Gitter 87
Jellinek, K., Lehrbuch der physikalischen Chemie. I. u. II. Bd. 2. vollst. umgearb. Aufl. (B.) . 604
Jentzsch, F., Optische Versuche mit Röntgenstrahlen. (S.-Th.) 268
Joos, G., Bemerkungen zur Druckverbreiterung von Spektrallinien. (S.-Th.) 168
Jordan, P., Der gegenwärtige Stand der Quantenelektrodynamik. (Ch.) 700
Jubitz, W. u. **H. Gerdien,** Über eine Apparatur zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung fester Körper bei hohen Temperaturen. (Ph.) 826

K.

Kalium: Über die Höchstgeschwindigkeit lichtelektrischer Elektronen im selektiven Empfindlichkeitsbereich des —, v. H. Teichmann. (S.-Th.) 206
— Beitrag zu R. Suhrmann, Wasserstoff-Ionen als Ursache für das Auftreten der lichtelektrischen spektralen Selektivität des —, v. R. Fleischer 320
— Wasserstoff und die photoelektrische Emission aus —, v. N. Campbell 537
Kallmann, H., Nachweis langsamer Elektronen mit Hilfe des Geigerschen Zählers und Untersuchung der aus dünnen Schichten ausgelösten Photoelektronen. (Nach Versuchen gemeinsam mit H. v. Hornbostel.) (Z.) . . 526
— u. **B. Rosen,** Über Ionisations- und Dissoziationsvorgänge in einfachen Gasen. (Ph.) . 772
Kanalstrahl: Über die Ladungen der Quecksilberatome im —, v. W. Jacobi 568
Kanalstrahlen: Neuere Untersuchungen an —, v. H. Rausch v. Traubenberg. (Ph.) . . 750
Kar, K. u. **A. Ganguli,** Über die statistische Begründung der Langmuirschen Adsorptionsformel 918
Karborundumdetektor: Über eine Anwendung der Quantentheorie zur Leuchtenerscheinung am —, v. O. W. Lossew 920
Karborund: siehe auch Carborund.
Kathode: Die Verdampfung an der — des *Hg*-Lichtbogens, v. E. Kobel. Bemerkung zu der Veröffentlichung von Herrn J. v. Issendorff (Physik. Zeitschr. 29, 857, 1928) 233
Kathodenoszillograph, v. D. Gabor. (B.) . . . 94
Kathodenstrahlgeschwindigkeit: Präzisionsmessungen der —, v. F. Kirchner. (Ph.) . 773
Kaufmann, H., Rhythmische Phänomene der Erdoberfläche. (B.) 604
Keller, R. u. **J. Gicklhorn,** Methoden der Bioelektrostatik. (B.) 31
Kennard, E. H., Über Potentialschwellen und radioaktiven Zerfall in der Quantenmechanik 495
Kerr-Konstante: Die — des Nitrobenzols, v. R. Möller. (Vorveröffentlichung.) 20
Kiebitz, F., Radiotechnik VI. Die elektrischen Wellen. (B.) 848
Kietz, H., Messung der Schalldurchlässigkeit mit Hilfe des Hitzdrahtmikrophons 145
Kinematographie: La Cinématographie, v. L. Bull. (B.) 328
Kinetische Probleme. (H. A. Lorentz, Vorlesungen über theoretische Physik an der Universität Leiden, II.) (B.) 605
Kirchhof, F., Über Phosphoreszenz und photochemische Wirkung einiger mit ultra-violettem Licht bestrahlter organischer und anorganischer Substanzen 240

Seite

Kirchner, F., Präzisionsmessungen der Kathodenstrahlgeschwindigkeit. (Ph.) 773
Kirsch, E.: Künstliche Verwandlung der Elemente. (Zertrümmerung der Atome), v. H. Pettersson. Aus dem Schwedischen übersetzt v. —. (B.) 280
Kirsch, G., Geologie und Radioaktivität. (B.) 783
Kneser, A., Das Prinzip der kleinsten Wirkung von Leibniz bis zur Gegenwart. (B.) 605
Kneser, H. O., Eine einfache Anordnung zur Demonstration des Michelsoninterferometers . . 251
Kniepkamp, H., Zur Wirkungsweise des Elektronenzählrohres von Geiger und Müller . . 237
Kobel, E., Die Verdampfung an der Kathode des *Hg*-Lichtbogens. Bemerkung zu der Veröffentlichung von Herrn J. v. Issendorff (Physik. Zeitschr. 29, 857, 1928) 233
Kohlendioxyd: Über die Absorption ultravioletten Lichtes durch flüssiges —, v. G. Harig . . . 8
Kohlenwasserstoffketten: Über die Wirkungsquerschnittskurven der —, v. E. Brüche. (Ph.) 815
Kohlrausch, K. W. F. u. **A. Dadieu,** Beiträge zur Kenntnis des Ramaneffektes 384
Kolhörster, W. u. **W. Bothe,** Die Natur der Höhenstrahlung. (Z.) 516
Kollath, R. u. **C. Ramsauer,** Über den Wirkungsquerschnitt der Edelgasmoleküle gegenüber Elektronen unterhalb 1 Volt. (Ph.) 760
Kolloid: Die Atmosphäre als —, v. A. Schmauß u. A. Wigand. (B.) 556
Kolonnenionisation in Gasen bei erhöhtem Druck, v. G. Jaffé 849
Kometen: Bahnbestimmung der Planeten und —, v. G. Stracke. (B.) 657
Kompensation: Deviation und —, v. Th. Vahlen. (B.) 408
Konstanten: Über die Abhängigkeit einiger elektrischer und elektrooptischer — von Nitrobenzol und Nitrotoluol vom Reinheitsgrade, v. F. Hehlgans. (Ph.) 942
Kontaktpotentiale: Über — zwischen gleichen Metallen, v. W. Ende 477
Kontinuitätstheorie: Über Entwicklungsmöglichkeiten der —, v. E. Lohr. (Ph.) 889
Korn, A., Wellenmechanik und universelle Schwingungen. (Ph.) 887
Koronaeffekt: Spektrographische Untersuchung des —, v. S. P. Žebrowski 687
Kosmische Ultrastrahlung: Neue Registrierungen der — auf dem Sonnblick (3100 m), v. V. F. Heß u. O. Mathias. (Ph.) 766
Kramers, H. A., Die Dispersion und Absorption von Röntgenstrahlen. (Z.) 522
Kreiselkompaß: Antwort auf die Bemerkungen des Herrn Glitscher zu der Arbeit „Eine neue Methode zur Dämpfung der Schwingungen eines —", v. O. Martienssen 231
— — Erwiderung, v. K. Glitscher 232
— — Schluß-Erwiderung v. O. Martienssen . 232
Kreisrunder Überfall: Der — und seine Abarten, v. A. Staus u. K. v. Sanden. (B.) 847
Kretzschmar, F. E., Die Krankheiten des Bleiakkumulators, ihre Entstehung, Feststellung, Beseitigung, Verhütung. 3. verb. Aufl. (B.) 367
Kristalle: Zum Ramaneffekt an —, v. C. Schaefer, F. Matossi u. H. Aderhold. (Vorläufige Mitteilung.) 581
— Ein Diagramm der physikalischen Eigenschaften der —, v. J. Kunz 463
Kristallphysik: Lehrbuch der —, v. W. Voigt. 2. Aufl. (B.) 207

Digitized by Google

Seite

Kristallstruktur: Über — und Ferromagnetismus, v. W. Schmidt 259
Kristallstrukturanalyse: Röntgenspektroskopie und —, v. A. Schleede u. E. Schneider. Bd. I. II. (B.) 607
Krompholz, G., Graphische Behandlung der Fresnelschen Formeln (Fall der Brechung) . 251
Kronig, R. de L., Dispersionstheorie im Röntgengebiet. (Z.) 521
Krüger, F. u. F. Maske, Über die Dielektrizitätskonstanten einiger Metalldämpfe 314
Küchler, K., K. Bennewitz u. C. Wagner, Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten in gemischten Elektrolytlösungen und ihre Deutung im Sinne der Theorie von Debye, Hückel und Onsager 623
Kugelblitzaufnahmen: Über die Süringsche Blitzaufnahme, sowie über einige neuere, vermeintliche —, v. B. Walter 261
Kugelsymmetrisches Gravitationsfeld: Über die Ausbreitung der ebenen elektromagnetischen Wellen im —, v. W. Alexandrow 480
Kulenkampff, H., Untersuchungen über die kontinuierliche Röntgenstrahlung. (Z.) 513
— Bemerkungen zum Absorptionsgesetz der durchdringenden Höhenstrahlung 561
— Bemerkungen zur Ionisierungswirkung schneller Elektronen. (Ph.) 777
— u. **B. Woernle,** Ein Ionisations-Spektrometer für langwellige Röntgenstrahlen 551
Kunz, J., Ein Diagramm der physikalischen Eigenschaften der Kristalle 463
Kupfer: Der Einfluß allseitigen Druckes auf die metallische Leitfähigkeit in tiefer Temperatur (—), v. H. J. Seemann 256
Kupferoxydulgleichrichter: Zum Mechanismus der Richtwirkung in —, v. W. Schottky u. W. Deutschmann. (Ph.) 839
Küstenbrechung: Zur Frage der — und Peilschwankung elektromagnetischer Wellen, v. P. Duckert. (B.) 328
Kyropulos, S., Viskosität und Strömungsorientierung. Berichtigung 64

L.

Ladenburg, R., Die Starkeffekte höherer Atome und ihre quantentheoretische Deutung. (Z. B.) 369
Laminarer Bewegungswiderstand: Der —, v. H. Lorenz 201
Landau, L., Zum spin-Effekt im Mehrkörperproblem. (Ch.) 654
Lange, B. u. W. Heller, Tellur-Thermoelemente . 419
Lange, E. u. J. Meixner, Zur Individualität der integralen Verdünnungswärmen starker Elektrolyte 670
Langmuirsche Adsorptionsformel: Über die statistische Begründung der —, v. K. Kar u. A. Ganguli 918
Langmuirsche Sondentheorie: Bemerkungen zur —, v. R. Seeliger. 527
Langmuir-Sonden: Optische Beobachtungen an —, v. R. Seeliger u. H. Straehler 929
Langwellige Röntgenstrahlen: Ein Ionisations-Spektrometer für —, v. H. Kulenkampff u. B. Woernle 551
— Über die Absorption und Reflexion —, v. M. A. Valouch. (Ph.) 911
Laski, G., v. S. Tolksdorf 409
Lecher, E., Lehrbuch der Physik. 5. Aufl. bearb. v. St. Meyer u. E. Schweidler. (B.) . . . 558

Seite

Leibniz: Das Prinzip der kleinsten Wirkung von — bis zur Gegenwart, v. A. Kneser. (B.). 605
Leitfähigkeit: Dispersion der elektrolytischen —, v. B. Brendel, O. Mittelstaedt u. H. Sack 576
Leontowitsch, M. u. I. Tamm, Über die Lösung einiger Probleme in der neuen Feldtheorie. (Ch.) 648
Leuchtenerscheinung: Über eine Anwendung der Quantentheorie zur — am Karborundumdetektor, v. O. W. Lossew 920
Lewitsky, M. A. u. M. A. Lukomsky, Das Thermoelement *Te/Bi* und seine praktischen Anwendungen 203
Lichtausbeute: Die — bei Elektronenstoßanregung, v. W. Hanle. (Nach gemeinsamen Untersuchungen mit W. Schaffernicht.) (Ph.) 901
Lichtbiologie und Lichttherapie. Eine Vortragsreihe, herausgeg. v. H. Meyer. (B.) 31
Lichtbogen: Die Verdampfung an der Kathode des *Hg*- —, v. E. Kobel. Bemerkung zu der Veröffentlichung von Herrn J. v. Issendorff (Physikal. Zeitschr. 29, 857, 1928) 233
Lichtelektrischer Effekt: Beziehungen zwischen dem normalen — und elektrischen Oberflächeneigenschaften verschiedener Metalle, v. R. Suhrmann. (Ph.) 939
Lichtelektrische Elektronen: Über die Höchstgeschwindigkeit — im selektiven Empfindlichkeitsbereich des Kaliums, v. H. Teichmann. (S.-Th.) 206
Lichtenecker, K., Mischkörpertheorie als Wahrscheinlichkeitsproblem 805
Lichtgeschwindigkeit: Über die Messung der —, v. O. Mittelstaedt. (S.-Th.). 165
— Bemerkung zu den Messungen der — im Vakuum, v. H. Maurer 464
Lichtquantenbrechung: Materiewellen- und —, v. H. Bauer 597
Lichttherapie: Lichtbiologie und —. Eine Vortragsreihe, herausgeg. v. H. Meyer. (B.). . 31
Lichtzerstreuung: Medien mit veränderlichem Brechungsindex und —, v. R. Gans. (Handbuch der Experimentalphysik. Herausg. v. W. Wien u. F. Harms. Bd. 19.) (B.) . . . 600
— La diffusion moléculaire de la lumière, v. J. Cabannes. (B.) 972
Lineare Geometrie im Hilbertschen Raum, v. V. Ambarzumian. (Ch.) 651
Lodge, Sir O., Der Äther und die Wirklichkeit. (B.) 607
Lohr, E., Über Entwicklungsmöglichkeiten der Kontinuitätstheorie. (Ph.) 889
London: Zur Heitler-—schen Theorie der homöopolaren Moleküle, v. J. Frenkel. (Nachträgliche Bemerkung.) (Ch.) 710
Lorentz, H. A., Vorlesungen über theoretische Physik an der Universität Leiden. I—IV. (B.) 605
Lorenz, H., Der Energieumsatz divergenter Ströme 77
— Der laminare Bewegungswiderstand 201
— Der Widerstand von Rohrkrümmern 228
Lossew, O. W., Über eine Anwendung der Quantentheorie zur Leuchtenerscheinung am Karborundumdetektor 920
Lösungen: Die Heitlersche Theorie der konzentrierten —, v. L. Vieth 126
— Die innere Reibung von elektrolytischen — und ihre Deutung nach der Debyeschen Theorie, v. H. Falkenhagen u. M. Dole . . 611

Digitized by Google

Seite

Loyarte, R. G., Über eine neue Form quantifizierter Energie im Quecksilberatom. Die Möglichkeit einer Rotation 678
— Die quantifizierte Rotation des Thalliumatoms 923
— u. **A. T. Williams,** Die Absorptionsspektren der Dämpfe des Zinns, Silbers und Mangans zwischen 5500 und 2140 Angströmeinheiten 68
— — Das Absorptionsspektrum des Nickeldampfes. Neue Multipletten des Nickels (I). 634
Lukomsky, M. A. u. M. A. Lewitsky, Das Thermoelement *Te/Bi* und seine praktischen Anwendungen 203

M.

Macku, B.: Zwei Apparate nach —, v. J. Zahradniček 925
Magnetismus: Einführung in die Theorie der Elektrizität und des —, v. M. Planck. (Einführung in die theoretische Physik, III. Bd. 2. Aufl.) (B.) 720
Mahanti, P. C. u. P. N. Ghosh, Über die Molekularstruktur dreiatomiger Gase. I. Teil: CO_2, SO_2, CS_2 und NO_2 531
Malsch, J., Dielektrizitätskonstante und Assoziation. (Nach Versuchen in hohen elektrischen Feldern.) (Ph.) 837
— u. **A. Deubner,** Ein einfacher elektrooptischer Versuch 506
Mandel, H., Über den Zusammenhang zwischen der Einsteinschen Theorie des Fernparallelismus und der fünfdimensionalen Feldtheorie. (Ch.) 646
Mangan: Die Absorptionsspektren der Dämpfe des Zinns, Silbers und — zwischen 5500 und 2140 Angströmeinheiten, v. R. G. Loyarte u. A. T. Williams 68
Mark, H., Starkeffekt und Polarisation, v. R. Wierl. (Nach Versuchen gemeinsam mit —.) (Ph.) 939
— u. **G. v. Susich,** Neue Messungen über die Linienbreite der Röntgenstrahlen. (Vorgetragen v. H. Mark.) (Z.) 526
Martienssen, O., Antwort auf die Bemerkungen des Herrn Glitscher zu meiner Arbeit in der Physik. Zeitschr. 29, 295, 1928 „Eine neue Methode zur Dämpfung der Schwingungen eines Kreiselkompasses" 231
— — Erwiderung, v. K. Glitscher 232
— — Schluß-Erwiderung, v. O. Martienssen 232
Maske, F., Beitrag zur Herstellung konstanter Schwingungsfrequenzen eines Röhrengenerators 197
— u. **F. Krüger,** Über die Dielektrizitätskonstanten einiger Metalldämpfe 314
Materiewellen: Über Zerstreuung und Brechung der —, v. H. Bauer 139
— und Quantenmechanik, v. A. Haas. (B.) . 488
— - und Lichtquantenbrechung, v. H. Bauer 597
Mathematik: Höhere —, v. R. Rothe. Teil II. (B.) 328
— Repertorium der höheren —, v. E. Pascal. (B.) 972
Mathias, O. u. V. F. Heß, Über einen neuen Apparat zur Registrierung der Ausschläge von Ein- und Zweifaden-Elektrometern 508
— — Neue Registrierungen der kosmischen Ultrastrahlung auf dem Sonnblick (3100 m). (Ph.) 766
Matossi, F., C. Schaefer u. H. Aderhold, Zum Ramaneffekt an Kristallen. (Vorläufige Mitteilung.) 581

Seite

Maurer, H., Bemerkung zu den Messungen der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum 464
Maxwellsches Geschwindigkeitsverteilungsgesetz: Die experimentelle Prüfung des — für Elektronen, die aus einer Glühkathode austreten, v. A. Demski 291
— Ein Demonstrationsapparat zum —, v. F. A. Schulze 325
Mechanik: Einführung in die allgemeine —, v. M. Planck. (Einführung in die theoretische Physik, I. Bd. 4. Aufl.) (B.) 720
— Vorlesungen über allgemeine —, v. A. Brill. (B.) 847
„Mechanische" Ionisation: Über die — von Gasen durch extremen Druck bei beliebig tiefer Temperatur, v. W. Anderson 360
Mecke, R., Über die Absorptionsspektren des Wasserdampfes und des Ammoniaks. (Ph.) 907
Mehrkörperproblem: Zum spin-Effekt im —, v. L. Landau. (Ch.) 654
Meißer, O., Die Schallausbreitung in der Atmosphäre bei künstlichen Sprengungen. (S.-Th.) 170
Meißner, K. W., Ein Interferometer zur Untersuchung von Wachstumsvorgängen. (Ph.) 965
Meißner, W. u. H. Scheffers, Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium IV. Elektrischer Widerstand von Gold in magnetischen Feldern bei tiefen Temperaturen. (Ph.) 827
Meitner, L., Energieverteilung der primären β-Strahlen und die daraus zu folgernde γ-Strahlung. (Z.) 515
Meixner, J. u. E. Lange, Zur Individualität der integralen Verdünnungswärmen starker Elektrolyte 670
Mengenlehre: Einleitung in die —, v. A. Fraenkel. 3. Aufl. (B.) 63
Menger, K., Dimensionstheorie. (B.) 63
Messen und Wägen, v. W. Block. (B.) 175
Metalle: Experimentelles über den Elektronenaustritt aus —, v. F. Rother u. E. Münder. (Vorläufige Mitteilung.) (N.) 65
— Die Theorie der Elektronenemission der —, v. L. Nordheim. (Z. B.) 177
— Über Kontaktpotentiale zwischen gleichen —, v. W. Ende 477
— Der Einfluß von Oberflächenschichten auf die Glühelektronenemission der —, v. C. Zwikker 578
— Einige Bemerkungen zur Elektronentheorie der —, v. J. Frenkel. (Ch.) 713
— Über Aktivierung von — im Hochvakuum zu Sorbentien beliebiger, auch inerter Gase, v. M. A. Schirmann. (Thermische Molekular-Sorption.) (Ph.) 876
— Beziehungen zwischen dem normalen lichtelektrischen Effekt und elektrischen Oberflächeneigenschaften verschiedener —, v. R. Suhrmann. (Ph.) 939
Metalldämpfe: Über die Dielektrizitätskonstanten einiger —, v. F. Krüger u. F. Maske . 314
Metall-Lösung: Über den Potentialsprung: —, v. A. E. Brodsky 665
Metallische Leitfähigkeit: Der Einfluß allseitigen Druckes auf die — in tiefer Temperatur (Kupfer), v. H. J. Seemann 256
Metallographische Ferienkurse: Die — an der Technischen Hochschule zu Berlin. (T.) . . 96
Meyer, E. H. L., Über den Ramaneffekt bei Wasser. (Nach gemeinsamen Versuchen v. E. H. L. Meyer u. J. Port.) (S.-Th.) 170
Meyer, H., Lichtbiologie und Lichttherapie. Eine Vortragsreihe, herausgeg. v. —. (B.) . . . 31

Digitized by Google

Seite

Meyer, L. u. A. Eucken, Zur Frage der Additivität molekularer Dipolmomente 397
Meyer, St. u. E. Schweidler, E. Lechers Lehrbuch der Physik. 5. Aufl. bearb. v. —. (B.) . . . 558
Michelsoninterferometer: Eine einfache Anordnung zur Demonstration des —, v. H. O. Kneser 251
Mischkörpertheorie als Wahrscheinlichkeitsproblem, v. K. Lichtenecker 805
Mittelstaedt, O., Über die Messung der Lichtgeschwindigkeit. (S.-Th.) 165
— **B. Brendel u. H. Sack,** Dispersion der elektrolytischen Leitfähigkeit 576
Molekeln: Zerstreuung von Röntgenstrahlen an einzelnen —, v. P. Debye, L. Bewilogua u. F. Ehrhardt. (Vorläufige Mitteilung.) . . . 84
— Dipolmomente und Konstitution einiger —, v. R. Sängewald u. A. Weißberger. (S.-Th.) 268
Molekül: Interferometrische Messungen am —, v. P. Debye. (Z.) 524
Moleküle: Die Leitfähigkeitsänderung wässeriger Salzlösungen in Gegenwart neutraler — (Rohrzucker), v. H. Poßner u. M. Wien. (S.-Th.) 161
— Zur Heitler-Londonschen Theorie der homoöpolaren —, v. J. Frenkel. (Nachträgliche Bemerkung.) (Ch.) 716
— Über die elektrischen Momente einiger unstarrer —, v. A. Weißberger u. R. Sängewald 792
Molekulare Dipolmomente: Zur Frage der Additivität —, v. A. Eucken u. L. Meyer. . 397
Molekulare Lichtzerstreuung: La diffusion moléculaire de la lumière, v. J. Cabannes. (B.) 972
Molekularer Wasserstoff: Experimentelle Untersuchungen über den Reaktionsverlauf bei der Bildung von — aus den Atomen, v. H. Senftleben u. O. Riechemeier. (S.-Th.). . . . 206
— Eine Methode zur Untersuchung des Reaktionsverlaufes bei der Bildung von — aus den Atomen, v. H. Senftleben u. O. Riechemeier 745
— — Berichtigung 912
Molekularpolarisation: Eine eigentümliche Gesetzmäßigkeit der — einiger reiner Dipolsubstanzen, v. P. Groß 504
Molekular-Sorption: Über Aktivierung von Metallen im Hochvakuum zu Sorbentien beliebiger, auch inerter Gase, v. M. A. Schirmann. (Thermische —.) (Ph.) 876
Molekularstruktur: Über die — dreiatomiger Gase, v. P. N. Ghosh u. P. C. Mahanti. I. Teil: CO_2, SO_2, CS_2 und NO_2 531
Molekülstöße: Ableitung der Einsteinschen Formeln für die Brownsche Bewegung aus Impulsen der —, v. V. Pospíšil 82
Möller, R., Die Kerr-Konstante des Nitrobenzols. (Vorveröffentlichung.) 20
Müller, E. C., Unterstufe der Physik, v. F. Poske: Unt. Mitw. v. Bavink in 9. Aufl. neu bearb. v. —. Ausg. B. (B.) 847
Müller, W. u. H. Geiger, Technische Bemerkungen zum Elektronenzählrohr 489
— Demonstration des Elektronenzählrohrs. (Z.) 523
Müller: Zur Wirkungsweise des Elektronenzählrohres von Geiger und —, v. H. Kniepkamp 237
Multiplikationszähler: Zur Zählung von α- und H-Teilchen mit dem —, v. H. Franz. (Ph.) . . 810
München: Das Physikalische Institut der Technischen Hochschule —, v. J. Zenneck . . . 433

Seite

Münder, E. u. F. Rother, Experimentelles über den Elektronenaustritt aus Metallen. (Vorläufige Mitteilung.) (N.) 65
Murmann, H. u. M. Czerny, Über die Saugeschwindigkeit einer rotierenden Ölpumpe . . 462

N.

Nachhall: Über den — in geschlossenen Räumen, v. K. Schuster u. E. Waetzmann. (S.-Th.) 207
Natrium: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausg. v. d. Deutschen Chemischen Gesellschaft. Systemnummer 21: —. 8. Aufl. (B.) 556
Natrium-Chlorid ($Na\,Cl$): Messungen der Dispersion und Absorption von — in seinem Reststrahlengebiet, v. M. Czerny. (Ph.). . 910
Natrium-Photokathoden: Über rotempfindliche —, v. P. Selényi. (Ph.) 933
Naturphilosophie: Gedanken zur —, v. P. Schilder. (B.) 431
Neufeldt, H., Dosierung von Radiumpräparaten mit dem Elektronenzählrohr nach der γ-Strahlmethode 494
Neumann, F., Gesammelte Werke. Hrsg. v. seinen Schülern. 1. Bd. (B.) 95
Neumann, J. v. u. E. Wigner, Über merkwürdige diskrete Eigenwerte 465
— Über das Verhalten von Eigenwerten bei adiabatischen Prozessen 467
Nickel: Das Absorptionsspektrum des Nickeldampfes. Neue Multipletten des — (I), v. R. G. Loyarte u. A. T. Williams. 634
Nickeldampf: Das Absorptionsspektrum des —. Neue Multipletten des Nickels (I), v. R. G. Loyarte u. A. T. Williams 634
Nitrobenzol: Die Kerr-Konstante des —, v. R. Möller. (Vorveröffentlichung). 20
— Über die Abhängigkeit einiger elektrischer und elektrooptischer Konstanten von — und Nitrotoluol vom Reinheitsgrade, v. F. Hehlgans. (Ph.) 942
Nitrotoluol: Über die Abhängigkeit einiger elektrischer und elektrooptischer Konstanten von Nitrobenzol und — vom Reinheitsgrade, v. F. Hehlgans. (Ph.) 942
Niveauverlauf: Die Bestimmung des — im periodischen System aus den Werten der achten Gruppe, v. V. Dolejšek u. K. Pestrecov. (Ph.) 898
Nordheim, L., Die Theorie der Elektronenemission der Metalle. (Z. B.) 177
Nußbaumer-Stiftung: Errichtung einer — an der Technischen Hochschule Graz. (T.). . 972

O.

Oberflächeneigenschaften: Beziehungen zwischen dem normalen lichtelektrischen Effekt und elektrischen — verschiedener Metalle, v. R. Suhrmann. (Ph.) 939
Oberflächenschichten: Der Einfluß von — auf die Glühelektronenemission der Metalle, v. C. Zwikker 578
Ollendorff, F., Erdströme. (B.) 279
Ölpumpe: Über die Saugeschwindigkeit einer rotierenden —, v. M. Czerny u. H. Murmann 462
Olschki, L., Galilei und seine Zeit. (B.) 560
Onsager: Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten in gemischten Elektrolytlösungen und ihre Deutung im Sinne der Theorie von Debye, Hückel und —, v. K. Bennewitz, C. Wagner u. K. Küchler. 623

Digitized by Google

Seite

Optik: Über einen grundlegenden Satz der geometrischen —, v. M. Herzberger. (S.-Th.) 165
Optische Anregungsfunktion: Die — der Heliumlinien, v. W. Hanle. (S.-Th.) 169
Optische Beobachtungen an Langmuir-Sonden, v. R. Seeliger u. H. Straehler 929
Optische Versuche mit Röntgenstrahlen, v. F. Jentzsch. (S.-Th.) 268
Oseen, C. W., Neuere Methoden und Ergebnisse der Hydrodynamik. (B.) 61
Ott, L. A., Wassermessungen bei Wasserkraftanlagen. (B.) 847
Ozon: Über die Bildung des — in den höchsten Atmosphärenschichten, v. W. Anderson . . 485

P.

Packungseffekte in den Atomkernen, v. H. H. Wolff. (Ph.) 812
Palladium: Über die positive Emission des —, v. M. Wolfke u. J. Rolinski. (Ph.) 817
Pascal, E., Repertorium der höheren Mathematik. (B.) 972
Peierls, R., Zur Theorie des Hall-Effekts. (S.-Th.) 273
Peilschwankung: Zur Frage der Küstenbrechung und — elektromagnetischer Wellen, v. P. Duckert. (B.) 328
Periodisches System: Die Bestimmung des Niveauverlaufes im — aus den Werten der achten Gruppe, v. V. Dolejšek u. K. Pestrecov. (Ph.) 898
Perlitz, H., Schauversuch zur Ausdehnung des erstarrenden Wismuts 928
Pestrecov, K. u. V. Dolejšek, Die Bestimmung des Niveauverlaufes im periodischen System aus den Werten der achten Gruppe. (Ph.) . . . 898
Peters, J., Sechsstellige Tafel der trigonometrischen Funktionen. (B.) 94
Pettersson, H., Künstliche Verwandlung der Elemente (Zertrümmerung der Atome). Aus dem Schwedischen übersetzt v. E. Kirsch. (B.) 280
Philipp, K., O. Erbacher u. K. Donat, Über einige apparative Hilfsmittel bei radioaktiven Untersuchungen 913
Phosphoreszenz: Über — und photochemische Wirkung einiger mit ultra-violettem Licht bestrahlter organischer und anorganischer Substanzen, v. F. Kirchhof 240
Photochemie: Kurzer Leitfaden der — v. J. Plotnikow. (B.) 608
Photochemische Versuchstechnik, v. J. Plotnikow. 2. Aufl. (B.) 911
Photochemische Wirkung: Über Phosphoreszenz und — einiger mit ultra-violettem Licht bestrahlter organischer und anorganischer Substanzen, v. F. Kirchhof 240
Photoelektrischer Effekt: Über den — des Aluminiums und seiner Amalgame, v. A. Smits u. H. Gerding. I 322
Photoelektrische Emission: Wasserstoff und die — aus Kalium, v. N. Campbell. 537
Photoelektrische oder thermoelektrische Verfahren zur Feststellung und Messung sehr kleiner Verschiebungen, v. G. D. Cristescu 24
Photoelektronen: Nachweis langsamer Elektronen mit Hilfe des Geigerschen Zählers und Untersuchung der aus dünnen Schichten ausgelösten —, v. H. Kallmann. (Nach Versuchen gemeinsam mit H. v. Hornbostel.) (Z.) 520

Seite

Photographische Platte: Über das Schwärzungsgesetz der — für Elektronenstrahlen, v. W. Seitz u. G. Harig. Vorgetragen v. W. Seitz. (Ph.) 758
Photokathoden: Über rotempfindliche Natrium—, v. P. Selényi. (Ph.) 933
Photometrische Größen: Eine Vektordarstellung der —, v. M. M. Gurevič 640
Photozellen: Vergleich von Selen- und —, v. F. Schröter u. W. Ilberg 801
Physik: Der Zufall in der —, v. R. Gans. (B.) 328
— E. Lechers Lehrbuch der —. 5. Aufl. bearb. v. St. Meyer u. E. Schweidler. (B.) 558
— Vorlesungen über theoretische — an der Universität Leiden, v. H. A. Lorentz. I—IV. (B.) 605
— Einführung in die theoretische —, v. M. Planck. Bd. I. 4. Aufl. Bd. III. 2. Aufl. (B.) 720
— Oberstufe der —, v. F. Poske. In 7. Aufl. bearb. v. B. Bavink. Ausg. B. (B.) 847
— Unterstufe der —, v. F. Poske. Unt. Mitw. v. Bavink in 9. Aufl. neu bearb. v. E. C. Müller. Ausg. B. (B.) 847
— Die Bedeutung der — für die Biologie, v. E. G. Pringsheim. (Ph.) 948
— in der Zelle I, v. R. Fürth. (Ph.) 951
— Lehrbuch der — in elementarer Darstellung, v. A. Berliner. 4. Aufl. (B.) 971
Physikalisches Arbeitsbuch, v. E. Günther. I. Teil, Unterstufe. (B.) 608
Physikalische Chemie: Lehrbuch der —, v. K. Jellinek. I. u. II. Bd. 2. vollst. umgearb. Aufl. (B.) 604
— Lehrbuch der — in elementarer Darstellung, v. J. Eggert. 2. verb. Aufl. Gemeinsam bearb. m. L. Hock. (B.) 912
Physikalische Eigenschaften: Ein Diagramm der — der Kristalle, v. J. Kunz. 463
Physikalische Erkenntnis: Über das Wesen — und Gesetzmäßigkeit, v. W. Gerlach. (B.) 432
Physikalisches Institut: Das — der Technischen Hochschule München, v. J. Zenneck. . . . 433
— Das neue — der Technischen Hochschule Danzig, v. F. Wolf 785
Physikalische Schülerübungen: Handbuch für —, v. H. Hahn. 3., verb. u. umgearb. Aufl. (B.) 280
Picht, J., Die Energieströmung bei der Totalreflexion. (Ph.) 905
Planck, M., Einführung in die theoretische Physik. I. Band: Einführung in die allgemeine Mechanik. 4. Aufl. (B.) 720
— — III. Band: Einführung in die Theorie der Elektrizität und des Magnetismus. 2. Aufl. (B.) 720
Planeten: Bahnbestimmung der — und Kometen, v. G. Stracke. (B.) 657
Plassmann, J., Himmels-Almanach für das Jahr 1929. (B.) 63
Platin: Beitrag zum Studium der Gasionisation durch positive Ionen und der Sekundäremission aus —, v. T. I. Câmpan. 858
Plotnikow, J., Kurzer Leitfaden der Photochemie. (B.) 608
— Photochemische Versuchstechnik. 2. Aufl. (B.) 911
Pokrowski, G. I., Über die Helligkeitsverteilung am Himmel 697
Polarisation: Starkeffekt und —, v. R. Wierl. (Nach Versuchen gemeinsam mit H. Mark.) (Ph.) 939

Digitized by Google

Seite

Polymorphe Umwandlungen des Eisens in ihren Beziehungen zu den Atomradien, v. F. Wever. (Z.) 520
Port, J.: Über den Ramaneffekt bei Wasser, v. E. H. L. Meyer. (Nach gemeinsamen Versuchen v. E. H. L. Meyer u. —.) (S.-Th.). . 170
Pose, H., Nachweis von Atomtrümmern aus Aluminium durch Messung der Ionisation eines einzelnen *H*-Strahls. (Ph.) 780
Poske, F., Unterstufe der Physik. Unt. Mitw. v. Bavink in 9. Aufl. neu bearb. v. E. C. Müller. Ausg. B. (B.) 847
— Oberstufe der Physik. In 7. Aufl. bearb. v. B. Bavink. Ausg. B. (B.) 847
Pospíšil, V., Ableitung der Einsteinschen Formeln für die Brownsche Bewegung aus Impulsen der Molekülstöße 82
Possner, H. u. M. Wien, Die Leitfähigkeitsänderung wässeriger Salzlösungen in Gegenwart neutraler Moleküle (Rohrzucker). (S.-Th.) 161
Potentialschwellen: Über — und radioaktiven Zerfall in der Quantenmechanik, v. E. H. Kennard 495
Potentialsprung: Über den —: Metall-Lösung, v. A. E. Brodsky 665
Präzisionsmessungen der Kathodenstrahlgeschwindigkeit, v. F. Kirchner. (Ph.) 773
Pringsheim, E. G., Die Bedeutung der Physik für die Biologie. (Ph.) 948
Prins, J. A., Flüssigkeitsinterferenzen. (Z.) . . . 525
Proton: Versuch einer quantentheoretischen Berechnung der Massen von — und Elektron, v. R. Fürth. (Ph.) 895
Pupp, W., Schwingspiegel zur Vorführung zusammengesetzter Schwingungen 427

Q.

Quantenelektrodynamik: Der gegenwärtige Stand der —, v. P. Jordan. (Ch.) 700
Quantengeometrie: Zur —, v. V. Fock u. D. Iwanenko. (Ch.) 648
Quantenmechanik: Die Grundbegriffe der analytischen Mechanik als Grundlage der — und Wellenmechanik, v. Ph. Frank. (Z. B.) . . . 209
— Materiewellen und —, v. A. Haas. (B.) . . . 488
— Über Potentialschwellen und radioaktiven Zerfall in der —, v. E. H. Kennard 495
Quantentheorie: Röntgenstrahlen und —. (Z.) 513
— u. Chemie (Leipziger Vorträge 1928). Herausg. v. H. Falkenhagen. (B.) 558
— Die Einsteinsche einheitliche Feldtheorie und die —, v. I. Tamm. (Ch.) 652
— Die — der Valenz, v. W. Heitler. (Ch.) . . 713
— Über eine Anwendung der — zur Leuchterscheinung am Karborundumdetektor, v. O. W. Lossew 920
Quantentheoretische Berechnung: Versuch einer — der Massen von Proton und Elektron, v. R. Fürth. (Ph.) 895
Quantentheoretische Deutung: Die Starkeffekte höherer Atome und ihre —, v. R. Ladenburg. (Z. B.) 369
Quantifizierte Energie: Über eine neue Form — im Quecksilberatom. Die Möglichkeit einer Rotation, v. R. G. Loyarte 678
Quantifizierte Rotation: Die — des Thalliumatoms, v. R. G. Loyarte 923
Quantitative Untersuchungen im Absorptionsspektrum des Blutes und seiner Bestandteile, v. R. Suhrmann. (Ph.) 959

Seite

Quecksilber: Über Attraktionserscheinungen des — in hohem Vakuum, v. W. I. Romanoff. (Ph.) 871
Quecksilberatom: Über eine neue Form quantifizierter Energie im —. Die Möglichkeit einer Rotation, v. R. G. Loyarte 678
Quecksilberatome: Über die Ladungen der — im Kanalstrahl, v. W. Jacobi 568

R.

Radioaktive Untersuchungen: Über einige apparative Hilfsmittel bei —, v. O. Erbacher, K. Philipp u. K. Donat. 913
Radioaktiver Zerfall: Über Potentialschwellen und — in der Quantenmechanik, v. E. H. Kennard 495
— Eine neue Deutung der Gesetzmäßigkeiten des —, v. M. Wolfke. (Ph.) 899
Radioaktivität: Geologie und —, v. G. Kirsch. (B.) 783
Radiotechnik VI, Die elektrischen Wellen, v. F. Kiebitz. (B.) 848
Radiumpräparate: Dosierung von — mit dem Elektronenzählrohr nach der γ-Strahlmethode, v. H. Neufeldt 494
Ramaneffekt: Über den — bei Wasser, v. E. H. L. Meyer. (Nach gemeinsamen Versuchen v. E. H. L. Meyer u. J. Port). (S.-Th.) . . . 170
— Beiträge zur Kenntnis des —, v. A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch 384
— Zum — an Kristallen, v. C. Schaefer, F. Matossi u. H. Aderhold. (Vorläufige Mitteilung.) 581
— Über eine lichtstarke Anordnung zur Beobachtung des — in Flüssigkeiten und ihre Anwendung auf das Ramanspektrum des Benzols, v. R. Bär 856
Ramsauer, C. u. R. Kollath, Über den Wirkungsquerschnitt der Edelgasmoleküle gegenüber Elektronen unterhalb I Volt. (Ph.) 760
Raum: Die Philosophie des — und der Zeit, v. W. Gent. (B.) 657
Raumgitterschema: Über eine einfache Möglichkeit der anschaulichen Darstellung der Röntgenniveaus durch ein flächenzentriert-kubisches —, v. R. Reinicke. 693
Rausch v. Traubenberg, H., Neuere Untersuchungen an Kanalstrahlen. (Ph.) 750
Reaktionsverlauf: Eine Methode zur Untersuchung des — bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen, v. H. Senftleben u. O. Ricchemeier 745
— — Berichtigung 912
Reflexion: Über die Absorption und — langwelliger Röntgenstrahlen, v. M. A. Valouch. (Ph.) 911
— Über spiegelnde und totale — der Elektronen, v. E. Rupp. (Ph.) 935
Regler, F., Über die Stromleitung in Hochohmwiderständen und festen Isolatoren. Berichtigung 64
Reibung: Die innere — von elektrolytischen Lösungen und ihre Deutung nach der Debyeschen Theorie, v. H. Falkenhagen u. M. Dole 611
Reibungswiderstand: Bemerkungen über den — und das Druckgefälle, v. S. Tarassenko. . 403
Reichspostzentralamt, Neue Hilfsmittel für akustische Messungen 430

Digitized by Google

Seite

Reinheitsgrad: Über die Abhängigkeit einiger elektrischer und elektrooptischer Konstanten von Nitrobenzol und Nitrotoluol vom —, v. F. Hehlgans. (Ph.) 942
Reinicke, R., Über eine einfache Möglichkeit der anschaulichen Darstellung der Röntgenniveaus durch ein flächenzentriert-kubisches Raumgitterschema 693
Relative Zähigkeit: Über eine neue Methode zur Messung der — von Gasen und Dämpfen, v. A. Weißweiler 364
Relativitätstheorie: Die — für gleichförmige Translationen. (H. A. Lorentz, Vorlesungen über theoretische Physik an der Universität Leiden, IV.) (B.). 605
Reststrahlengebiet: Messungen der Dispersion und Absorption von *Na Cl* in seinem —, v. M. Czerny. (Ph.) 910
Rhythmische Phänomene der Erdoberfläche, v. H. Kaufmann. (B.). 604
Richardson, E. G., Sound. (B.) Berichtigung. . 248
Richter, O. u. R. v. Voss, Bauelemente der Feinmechanik. (B.) 655
Richtwirkung: Zum Mechanismus der — in Kupferoxydulgleichrichtern, v. W. Schottky u. W. Deutschmann. (Ph.). 839
Riechemeier, O. u. H. Senftleben, Experimentelle Untersuchungen über den Reaktionsverlauf bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen. (S.-Th.). 206
— — Eine Methode zur Untersuchung des Reaktionsverlaufes bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen. . . . 745
— — Berichtigung 912
Rietschel, E., Die 3—3½jährige und die 2jährige Temperaturschwankung. (Veröffentl. d. geophys. Inst. d. Univ. Leipzig. 2. Serie. Bd. 4. H. 1.) (B.) 783
Rinkel, R., Die Bestimmung von c_p/c_v 805
Röhrengenerator: Beitrag zur Herstellung konstanter Schwingungsfrequenzen eines —, v. F. Maske 197
Rohrkrümmer: Der Widerstand von —, v. H. Lorenz 228
Rohrzucker: Die Leitfähigkeitsänderung wässeriger Salzlösungen in Gegenwart neutraler Moleküle (—), v. H. Possner u. M. Wien. (S.-Th.) 161
Rolinski, J. u. M. Wolfke, Über die positive Emission des Palladiums. (Ph.). 817
Romanoff, W. I., Über Attraktionserscheinungen des Quecksilbers in hohem Vakuum. (Ph.). . 871
Röntgengebiet: Dispersionstheorie im —, v. R. de L. Kronig. (Z.). 521
Röntgenniveaus: Über eine einfache Möglichkeit der anschaulichen Darstellung der — durch ein flächenzentriert-kubisches Raumgitterschema, v. R. Reinicke 693
Röntgenspektroskopie und Kristallstrukturanalyse, v. A. Schleede u. E. Schneider. Bd. I. II. (B.). 607
Röntgenspektrum und chemische Bindung, v. R. Swinne. (Z.). 523
Röntgenstrahlen: Zerstreuung von — an einzelnen Molekeln, v. P. Debye, L. Bewilogua u. F. Ehrhardt. (Vorläufige Mitteilung.) . . . 84
— Optische Versuche mit —, v. F. Jentzsch. (S.-Th.) 268
— und Quantentheorie. (Z.). 513
— Theoretische Untersuchungen über die Streuung von —, v. I. Waller. (Z.) 518

Seite

Röntgenstrahlen: Die Dispersion und Absorption von —, v. H. A. Kramers. (Z.) 522
— Neue Messungen über die Linienbreite der —, v. H. Mark u. G. v. Susich. (Vorgetragen v. H. Mark.) (Z.). 526
— Ein Ionisations-Spektrometer für langwellige —, v. H. Kulenkampff u. B. Woernle . . 551
— Introduction à la physique des rayons X et gamma, v. M. et L. de Broglie. (B.). . . . 782
— Über die Absorption und Reflexion langwelliger —, v. M. A. Valouch. (Ph.). 911
Röntgenstrahlung: Untersuchungen über die kontinuierliche —, v. H. Kulenkampff. (Z.). . 513
Rosen, B. u. H. Kallmann, Über Ionisations- und Dissoziationsvorgänge in einfachen Gasen. (Ph.) 772
Rotation: Über eine neue Form quantifizierter Energie im Quecksilberatom. Die Möglichkeit einer —, v. R. G. Loyarte 678
— Die quantifizierte — des Thalliumatoms, v. R. G. Loyarte 923
Rotationsbewegung: Über die Brownsche —, v. M. Ghosh 160
Rotempfindliche Natrium-Photokathoden: Über —, v. P. Selényi. (Ph.). 933
Rothe, R., Höhere Mathematik. Teil II. (B.). . 328
Rother, F. u. E. Münder, Experimentelles über den Elektronenaustritt aus Metallen. (Vorläufige Mitteilung.) (N.). 65
Rüchardt, E., Eine einfache Methode zur Bestimmung von $\frac{C_p}{C_v}$ 58
Runge, I., Die Unterschiedsschwelle des Auges bei kleinen Sehwinkeln. 76
Rupp, E., Über spiegelnde und totale Reflexion der Elektronen. (Ph.). 935

S.

Sack, H., B. Brendel u. O. Mittelstaedt, Dispersion der elektrolytischen Leitfähigkeit. . . . 576
Sacklowski, A., Die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen. (2. Band der Einzeldarstellgn. aus der elektrischen Nachrichtentechnik.) Mit einer Einführung v. K. W. Wagner. I. Aufl. (B.). 559
Sackur, O., Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik. 2. Aufl. v. Cl. v. Simson. (B.) 94
Salzlösungen: Die Leitfähigkeitsänderung wässeriger — in Gegenwart neutraler Moleküle (Rohrzucker), v. H. Possner u. M. Wien. (S.-Th.) 161
Sanden, K. v. u. A. Staus, Der kreisrunde Überfall und seine Abarten. (B.). 847
Sängewald, R. u. A. Weißberger, Dipolmomente und Konstitution einiger Molekeln. (S.-Th.). 268
— — Über die elektrischen Momente einiger unstarrer Moleküle 792
Sauggeschwindigkeit: Über die — einer rotierenden Ölpumpe, v. M. Czerny u. H. Murmann 462
Schaefer, C., F. Matossi u. H. Aderhold, Zum Ramaneffekt an Kristallen. (Vorläufige Mitteilung.) 581
Schaffernicht, W., Die Lichtausbeute bei Elektronenstoßanregung, v. W. Hanle. (Nach gemeinsamen Untersuchungen mit —.) (Ph.) 901
Schallausbreitung: Die — in der Atmosphäre bei künstlichen Sprengungen, v. O. Meißer. (S.-Th.). 170

Digitized by Google

Seite

Schalldurchlässigkeit: Messung der — mit Hilfe des Hitzdrahtmikrophons, v. H. Kietz. . . 145
Scheel, K., Hans Boas 609
Scheffers, H. u. W. Meißner, Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium IV. Elektrischer Widerstand von Gold in magnetischen Feldern bei tiefen Temperaturen. (Ph.) 827
Schilder, P., Gedanken zur Naturphilosophie. (B.) 431
Schiller, L. u. Th. Burbach, Über die Beziehung zwischen Widerstand und Wärmeübergang bei der Strömung in Rohren. 471
Schirmann, M. A., Über Aktivierung von Metallen im Hochvakuum zu Sorbentien beliebiger, auch inerter Gase. (Thermische Molekular-Sorption.) (Ph.) 876
Schleede, A. u. E. Schneider, Röntgenspektroskopie und Kristallstrukturanalyse. Bd. I. II. (B.) 607
Schmauß, A. u. A. Wigand: Die Atmosphäre als Kolloid. (B.) 556
Schmekel, J., Der Einfluß des Wärmeübergangs auf die Glimmentladung. 81
Schmidt, W., Über Kristallstruktur und Ferromagnetismus 259
Schneider, E. u. A. Schleede, Röntgenspektroskopie und Kristallstrukturanalyse. Bd. I. II. (B.) 607
Schottky, W. u. W. Deutschmann, Zum Mechanismus der Richtwirkung in Kupferoxydulgleichrichtern. (Ph.) 839
Schrödinger, E., Vier Vorlesungen über Wellenmechanik. (B.) 512
— Abhandlungen zur Wellenmechanik. 2. Aufl. (B.) 512
Schröter, F. u. W. Ilberg, Vergleich von Selen- und Photozellen 801
Schuler, M., Die Fehler unserer Zeitmessung und ein Vorschlag zur Verbesserung der astronomischen Uhren. (Ph.) 884
Schulgin, V. M., Einige Versuche mit dem elektrolytischen Generator 235
Schulze, B., Die Anregung des sichtbaren „roten" und „blauen" Argonspektrums durch Elektronenstoß. (S.-Th.) 169
Schulze, F. A., Ein Demonstrationsapparat zum Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz. 325
Schunck, K., Verstehen und Einsehen. (B.). . . 608
Schuster, K. u. E. Waetzmann, Über den Nachhall in geschlossenen Räumen. (S.-Th.) . . . 207
Schwärzungsgesetz: Über das — der photographischen Platte für Elektronenstrahlen, v. W. Seitz u. G. Harig. Vorgetragen von W. Seitz. (Ph.) 758
Schwebungen: Zur Theorie des Hörens. Über die eben merkbare Amplituden- und Frequenzänderung eines Tones. Die Theorie der —, v. G. v. Békésy 721
Schweidler, E. u. St. Meyer, E. Lechers Lehrbuch der Physik. 5. Aufl. bearb. v. —. (B.) 558
Schwingkristall: Über den —, v. O. Tope. . . 585
Schwingspiegel zur Vorführung zusammengesetzter Schwingungen, v. W. Pupp 427
Schwingungen: Antwort auf die Bemerkungen des Herrn Glitscher zu der Arbeit in der Physik. Zeitschr. 29, 205, 1928 „Eine neue Methode zur Dämpfung der — eines Kreiselkompasses", v. O. Martienssen. 231
— — Erwiderung, v. K. Glitscher. 232
— — Schluß-Erwiderung, v. O. Martienssen 232

Seite

Schwingungen: Über die Konstanz elektrisch erregter mechanischer — und ihre Anwendung, v. W. Hensel (S.-Th.) 274
— Schwingspiegel zur Vorführung zusammengesetzter —, v. W. Pupp. 427
— Wellenmechanik und universelle —, v. A. Korn. (Ph.) 887
Schwingungsfrequenzen: Beitrag zur Herstellung konstanter — eines Röhrengenerators, v. F. Maske 197
Sedimentation und Benetzung. (Künstliche Inversion des Benetzungswärmeeffektes und Benetzungswärmeproblem in physikalisch-chemischer Analyse), v. B. Iliin. (Ph.). . . 880
Seeliger, R., Die Wiedervereinigung von positiven Ionen mit freien Elektronen. (Z. B.). 329
— Bemerkungen zur Langmuirschen Sondentheorie 527
— u. **H. Straehler**, Optische Beobachtungen an Langmuir-Sonden 929
Seemann, H. J., Zur elektrischen Leitfähigkeit des Carborunds 143
— Der Einfluß allseitigen Druckes auf die metallische Leitfähigkeit in tiefer Temperatur. (Kupfer.) 256
Sehwinkel: Die Unterschiedsschwelle des Auges bei kleinen —, v. I. Runge. 76
Seitz, W. u. G. Harig, Über das Schwärzungsgesetz der photographischen Platte für Elektronenstrahlen. Vorgetragen v. W. Seitz. (Ph.) 758
Sekundäremission: Beitrag zum Studium der Gasionisation durch positive Ionen und der — aus Platin, v. T. I. Câmpan. 858
Selényi, P., Über rotempfindliche Natrium-Photokathoden. (Ph.) 933
Selenzellen: Vergleich von — und Photozellen, v. F. Schröter u. W. Ilberg. 801
Senftleben, H. u. O. Riechemeier, Experimentelle Untersuchungen über den Reaktionsverlauf bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen. (S.-Th.). 206
— Eine Methode zur Untersuchung des Reaktionsverlaufes bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen. 745
— — Berichtigung 912
Seth, J. B. u. Chetan Anand, Veränderungen im Widerstand beim Spannen von Nickeldraht. Berichtigung. 32
Sidgwick, N. V., The Electronic Theory of Valency. (B.) 95
Silber: Die Absorptionsspektren der Dämpfe des Zinns, — und Mangans zwischen 5500 und 2140 Angströmeinheiten, v. R. G. Loyarte u. A. T. Williams 68
Simson, Cl. v., Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik, v. O. Sackur. 2. Aufl. v.—. (B.) 91
Smith, D. M., Visual Lines for Spectrum Analysis. (B.). 244
Smits, A., Die Pseudo-Komponenten des Wasserstoffes 425
— u. **H. Gerding**, Über den photoelektrischen Effekt des Aluminiums und seiner Amalgame. I. 322
Sommerfeld, A., Einige grundsätzliche Bemerkungen zur Wellenmechanik. (Ph.). 866
Sonden: Optische Beobachtungen an Langmuir- —, v. R. Seeliger u. H. Straehler. . . . 929
Sondentheorie: Bemerkungen zur Langmuirschen —, v. R. Seeliger. 527

Digitized by Google

Seite

Sonnblick: Neue Registrierungen der kosmischen Ultrastrahlung auf dem — (3100 m), v. V. F. Hess u. O. Mathias. (Ph.) 766
Sonnensystem: Das —. Bearb. v. G. Abetti, W. E. Bernheimer, K. Graff, A. Kopff, S. A. Mitchell. (Handbuch der Astrophysik. Bd. IV.) (B.) 783
Sorbentien: Über Aktivierung von Metallen im Hochvakuum zu — beliebiger, auch inerter Gase, v. M. A. Schirmann. (Thermische Molekular-Sorption.) (Ph.) 876
Spektralanalyse: Visual Lines for Spectrum Analysis, v. D. M. Smith. (B.) 241
Spektralapparate: Über die Hartmannsche Beziehung zur Eichung von —, v. F. Hoffmann 238
Spektrallinien: Bemerkungen zur Druckverbreiterung von —, v. G. Joos. (S.-Th.) 168
Spektren: Graphische Darstellung der — von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen, v. W. Grotrian. Tl. I. II. (B.) 207
Spektrographische Untersuchung des Koronaeffekts, v. S. P. Żebrowski. 687
Spektrometer: Ein Ionisations-— für langwellige Röntgenstrahlen, v. H. Kulenkampff u. B. Woernle 551
Spektroskopie: VIII. Ferienkurs im Zoologischen Institut der Universität Jena vom 11.—16. März 1929. (T.) 64
Spiegelnde Reflexion: Über — und totale Reflexion der Elektronen, v. E. Rupp. (Ph.) 935
Spin-Effekt: Zum — im Mehrkörperproblem, v. L. Landau. (Ch.) 654
Starkeffekt und Polarisation, v. R. Wierl. (Nach Versuchen gemeinsam mit H. Mark.) (Ph.). 939
Starkeffekte: Die — höherer Atome und ihre quantentheoretische Deutung, v. R. Ladenburg. (Z. B.) 369
Statistical Mechanics, v. R. H. Fowler. (B.). . 431
Staus, A., Der Genauigkeitsgrad von Flügelmessungen bei Wasserkraftanlagen. (B.). . 847
— u. **K. v. Sanden,** Der kreisrunde Überfall und seine Abarten. (B.) 847
Steinke, E., Neue Untersuchungen über die durchdringende Heßsche Strahlung. (Ph.) 767
Stracke, G., Bahnbestimmung der Planeten und Kometen. (B.) 657
H-Strahl: Nachweis von Atomtrümmern aus Aluminium durch Messung der Ionisation eines einzelnen —, v. H. Pose. (Ph.). 780
β-Strahlen: Energieverteilung der primären — und die daraus zu folgernde γ-Strahlung, v. L. Meitner. (Z.) 515
γ-Strahlen: Introduction à la physique des rayons X et gamma, v. M. et L. de Broglie. (B.) 782
Straehler, H. u. **R. Seeliger,** Optische Beobachtungen an Langmuir-Sonden. 929
γ-Strahlmethode: Dosierung von Radiumpräparaten mit dem Elektronenzählrohr nach der —, v. H. Neufeldt. 494
Strahlung: Analyse von Absorptionskurven für allseitige Inzidenz inhomogener — bei ebenen Grenzflächen, v. H. Hellmann 357
— Theorie der —. (H. A. Lorentz, Vorlesungen über theoretische Physik an der Universität Leiden, I.) (B.) 605
— Neue Untersuchungen über die durchdringende Heßsche —, v. E. Steinke. (Ph.) . . 767

Seite

γ-Strahlung: Energieverteilung der primären β-Strahlen und die daraus zu folgernde —, v. L. Meitner. (Z.). 515
Ströme: Der Energieumsatz divergenter —, v. H. Lorenz. 77
Strömung: Über den Wärmeaustausch bei turbulenter — einer Flüssigkeit oder eines Gases, v. S. Tarassenko 252
— Über die Beziehung zwischen Widerstand und Wärmeübergang bei der — in Rohren, v. L. Schiller u. Th. Burbach. 471
Strömungen: Der Widerstandsbeiwert bei turbulenten — durch rauhe Kanäle, v. M. F. Treer 539
— Die Geschwindigkeitsverteilung bei gradlinigen turbulenten —, v. M. F. Treer. . . 542
Suhrmann, R., Beziehungen zwischen dem normalen lichtelektrischen Effekt und elektrischen Oberflächeneigenschaften verschiedener Metalle. (Ph.) 939
— Quantitative Untersuchungen im Absorptionsspektrum des Blutes und seiner Bestandteile. (Ph.) 959
— Beitrag zu —, Wasserstoff-Ionen als Ursache für das Auftreten der lichtelektrischen spektralen Selektivität des Kaliums, v. R. Fleischer 320
Süringsche Blitzaufnahme: Über die —, sowie über einige neuere, vermeintliche Kugelblitzaufnahmen, v. B. Walter. 261
Susich, G. v. u. H. Mark, Neue Messungen über die Linienbreite der Röntgenstrahlen. (Vorgetragen v. H. Mark.) (Z.). 526
Swinne, R., Röntgenspektrum und chemische Bindung. (Z.). 523

T.

Tamm, I., Die Einsteinsche einheitliche Feldtheorie und die Quantentheorie. (Ch.). 652
— u. **M. Leontowitsch,** Über die Lösung einiger Probleme in der neuen Feldtheorie. (Ch.) . 648
Tarassenko, S., Über den Wärmeaustausch bei turbulenter Strömung einer Flüssigkiet oder eines Gases 252
— Bemerkungen über den Reibungswiderstand und das Druckgefälle 403
Technik: Bildungswerte der —, v. H. Weinreich. (B.) 656
Teichmann, H., Über die Höchstgeschwindigkeit lichtelektrischer Elektronen im selektiven Empfindlichkeitsbereich des Kaliums. (S.-Th.) 206
α- und *H*-Teilchen: Zur Zählung von — mit dem Multiplikationszähler, v. H. Fränz. (Ph.) 810
Tellur-Thermoelemente, v. B. Lange u. W. Heller 419
Temperatur: Der Einfluß allseitigen Druckes auf die metallische Leitfähigkeit in tiefer — (Kupfer), v. H. J. Seemann. 256
— Über die „mechanische" Ionisation von Gasen durch extremen Druck bei beliebig tiefer —, v. W. Anderson 360
Temperaturen: Über eine Apparatur zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung fester Körper bei hohen —, v. H. Gerdien u. W. Jubitz. (Ph.) 826
— Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium IV. Elektrischer Widerstand von Gold in magnetischen Feldern bei tiefen —, v. W. Meißner u. H. Scheffers. (Ph.). 827

Digitized by Google

Seite

Temperaturschwankung: Die 3—3½jährige und die 2jährige —, v. E. Rietschel. (Veröffentl. d. geophys. Inst. d. Univ. Leipzig 2. Serie. Bd. 4. H. 1.) (B.) 783
Thaller, R., Über einen Fall von direktem Übergang der unselbständigen zur selbständigen Elektrizitätsleitung in stark ionisierten Gasen von hohem Druck 59
Thallium: Über den Dampfdruck der Halogenide des — und Bleis, v. F. Volmer 590
Thalliumatom: Die quantifizierte Rotation des —, v. R. G. Loyarte 923
Theoretische Physik: Vorlesungen über — an der Universität Leiden, v. H. A. Lorentz. I—IV. (B.) 605
— Einführung in die —, v. M. Planck. Bd. I. 4. Aufl. Bd. III. 2. Aufl. (B.) 720
Thermische Ausdehnung: Über eine Apparatur zur Bestimmung der — fester Körper bei hohen Temperaturen, v. H. Gerdien u. W. Jubitz. (Ph.) 826
Thermische Molekular-Sorption: Über Aktivierung von Metallen im Hochvakuum zu Sorbentien beliebiger, auch inerter Gase, (—.) v. M. A. Schirmann. (Ph.) 876
Thermochemie: Lehrbuch der — und Thermodynamik, v. O. Sackur. 2. Aufl. v. Cl. v. Simson. (B.) 94
Thermodynamik: Lehrbuch der Thermochemie und —, v. O. Sackur. 2. Aufl. v. Cl. v. Simson. (B.) 94
Thermoelektrische Verfahren: Photoelektrische oder — zur Feststellung und Messung sehr kleiner Verschiebungen, v. G. D. Cristescu 24
Thermoelement $Te_2\,Bi$: Das — und seine praktischen Anwendungen, v. M. A. Lewitsky u. M. A. Lukomsky 203
Thermoelemente: Tellur- —, v. B. Lange u. W. Heller 419
Thornton, C. F., Probability and its Engineering Uses. (Die Wahrscheinlichkeit und ihre technischen Anwendungen.) (B.) 408
Tolksdorf, S., Gerda Laski 409
Tomaschek, R., Zur Erinnerung an Alfred Heinrich Bucherer 1
Tope, O., Über den Schwingkristall 585
Totale Reflexion: Über spiegelnde und — der Elektronen, v. E. Rupp. (Ph.) 935
Totalreflexion: Die Energieströmung bei der —, v. J. Picht. (Ph.) 905
Treer, M. F., Der Widerstandsbeiwert bei turbulenten Strömungen durch rauhe Kanäle . 539
— Die Geschwindigkeitsverteilung bei gradlinigen turbulenten Strömungen 542
Trigonometrische Funktionen: Sechsstellige Tafel der —, v. J. Peters. (B.) 94
Turbulente Strömung: Über den Wärmeaustausch bei — einer Flüssigkeit oder eines Gases, v. S. Tarassenko 252
Turbulente Strömungen: Der Widerstandsbeiwert bei — durch rauhe Kanäle, v. M. F. Treer 539
— Die Geschwindigkeitsverteilung bei gradlinigen —, v. M. F. Treer 542

U.

Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten in gemischten Elektrolytlösungen und ihre Deutung im Sinne der Theorie von Debye, Hückel und Onsager, v. K. Bennewitz, C. Wagner u. K. Küchler 623
Uhren: Die Fehler unserer Zeitmessung und ein Vorschlag zur Verbesserung der astronomischen —, v. M. Schuler. (Ph.) 884
Uhrentechnik: Wettbewerb der Gesellschaft für Zeitmeßkunde und — E. V., Berlin. (T.) . . 368
Ultrastrahlung: Neue Registrierungen der kosmischen — auf dem Sonnblick (3100 m), v. V. F. Heß u. O. Mathias. (Ph.) 766
Ultraviolettes Licht: Über die Absorption — durch flüssiges Kohlendioxyd, v. G. Harig . 8
— Über Phosphoreszenz und photochemische Wirkung einiger mit — bestrahlter organischer und anorganischer Substanzen, v. F. Kirchhof 240
Ungefärbte Substanzen: Eine neue Mikromethode zur Messung der Diffusion —, v. R. Zuber. (Ph.) 882

V.

Vahlen, Th., Deviation und Kompensation. (B.) 408
Vakuum: Bemerkung zu den Messungen der Lichtgeschwindigkeit im —, v. H. Maurer 464
— Über Attraktionserscheinungen des Quecksilbers in hohem —, v. W. I. Romanoff. (Ph.) 871
Valentiner, S., Ernst Wagner. Gestorben 1. November 1928 281
Valenz: The Electronic Theory of —, v. N. V. Sidgwick. (B.) 95
— Die Quantentheorie der —, v. W. Heitler. (Ch.) 713
Valenzelektronen: Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei —, v. W. Grotrian. Tl. I. II. (B.) 207
Valouch, M. A., Über die Absorption und Reflexion langwelliger Röntgenstrahlen. (Ph.) 911
Vektordarstellung: Eine — der photometrischen Größen, v. M. M. Gurevič 640
Verdampfung: Die — an der Kathode des *Hg*-Lichtbogens, v. E. Kobel. Bemerkung zu der Veröffentlichung von Herrn J. v. Issendorff (Physik. Zeitschr. 29, 857, 1928) 233
Verdünnungswärmen: Zur Individualität der integralen — starker Elektrolyte, v. E. Lange u. J. Meixner 670
Verschiebungen: Photoelektrische oder thermoelektrische Verfahren zur Feststellung und Messung sehr kleiner —, v. G. D. Cristescu 24
Verstärkermeßtechnik, v. M. v. Ardenne. (B.) 488
Verstehen und Einsehen, v. K. Schunck. (B.) 608
Verteilungsgesetze: Geochemische — der Elemente, v. V. M. Goldschmidt. (Z.) . . . 519
Vieth, L., Die Heitlersche Theorie der konzentrierten Lösungen 126
Viskose Medien: Über Fortpflanzung von elastischen Wellen in —, v. B. Gutenberg . . . 230
Voigt, W., Lehrbuch der Kristallphysik. 2. Aufl. (B.) 207
Volmer, F., Über den Dampfdruck der Halogenide des Thalliums und Bleis 590
Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1929 . . . . . 242 328
— für das Wintersemester 1929/30 . . . 657 784
Voss, R. v. u. O. Richter, Bauelemente der Feinmechanik. (B.) 655

W.

Wachstumsvorgänge: Ein Interferometer zur Untersuchung von —, v. K. W. Meißner. (Ph.) 965

Digitized by Google

Seite

Wagner, C., K. Bennewitz u. **K. Küchler,** Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten in gemischten Elektrolytlösungen und ihre Deutung im Sinne der Theorie von Debye, Hückel und Onsager 623

Wagner, E., gestorben 1. November 1928, v. S. Valentiner 281

Wagner, K. W., Die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen, v. A. Sacklowski. (2. Band der Einzeldarstellungen aus der elektrischen Nachrichtentechnik.) Mit einer Einführung v. —. I. Aufl. (B.) 559

Wahrscheinlichkeit: Probability and its Engineering Uses. (Die — und ihre technischen Andungen), v. C. F. Thornton. (B.) 408

Wahrscheinlichkeitsproblem: Mischkörpertheorie als —, v. K. Lichtenecker 805

Waller, I., Theoretische Untersuchungen über die Streuung von Röntgenstrahlen. (Z.) . . 518

Walter, B., Über die Süringsche Blitzaufnahme, sowie über einige neuere, vermeintliche Kugelblitzaufnahmen 261

Warburg, E., Lehrbuch der Experimentalphysik für Studierende. 21. u. 22. völlig neubearb. Aufl. (B.) 784

Wärme: Eine einfache Methode zur Bestimmung von $\frac{C_p}{C_v}$ v. E. Rüchardt 58

Wärmen: Die Bestimmung von spezifischen —, v. R. Rinkel 805

Wärmeausdehnungskoeffizient: Ein neuer Apparat zum Messen des — von Stäben, v. I. Zahradníček 925

Wärmeaustausch: Über den — bei turbulenter Strömung einer Flüssigkeit oder eines Gases, v. S. Tarassenko 252

Wärmeübergang: Der Einfluß des — auf die Glimmentladung, v. J. Schmekel 81

— Über die Beziehung zwischen Widerstand und — bei der Strömung in Rohren, v. L. Schiller u. Th. Burbach 471

Wasser: Über den Ramaneffekt bei —, v. E. H. L. Meyer. (Nach gemeinsamen Versuchen v. E. H. L. Meyer u. J. Port.) (S.-Th.) 170

— Energiegleichung zur Berechnung des Widerstandes und der Fallgeschwindigkeit von Steinen im —, v. F. M. Exner 458

Wasserdampf: Über die Absorptionsspektren des — und des Ammoniaks, v. R. Mecke. (Ph.) 907

Wässerige Lösungen: Messungen der Gefrierpunktserniedrigung von verdünnten —, die Gemische zweier Elektrolyte sind, v. R. Wesøe 412

Wasserkraftanlagen: Wassermessungen bei —, v. L. A. Ott. (B.) 847

— Der Genauigkeitsgrad von Flügelmessungen bei —, v. A. Staus. (B.) 847

Wassermessungen bei Wasserkraftanlagen, v. L. A. Ott. (B.) 847

Wasserstoff: Die Pseudo-Komponenten des —, v. A. Smits 425

— und die photoelektrische Emission aus Kalium, v. N. Campbell 537

— Eine Methode zur Untersuchung des Reaktionsverlaufes bei der Bildung von molekularem — aus den Atomen, v. H. Senftleben u. O. Riechemeier 745

— — Berichtigung 912

Seit

Wasserstoff-Ionen: Beitrag zu R. Suhrmann, — als Ursache für das Auftreten der lichtelektrischen spektralen Selektivität des Kaliums, v. R. Fleischer 320

Waetzmann, E. u. **K. Schuster,** Über den Nachhall in geschlossenen Räumen. (S.-Th.) . . 207

Weinreich, H., Bildungswerke der Technik. (B.) 656

Weißberger, A. u. **R. Sängewald,** Dipolmomente und Konstitution einiger Molekeln. (S.-Th.) 268

— Über die elektrischen Momente einiger unstarrer Moleküle 792

Weißweiler, A., Über eine neue Methode zur Messung der relativen Zähigkeit von Gasen und Dämpfen 364

Wellen: Zur Frage der Küstenbrechung und Peilschwankung elektromagnetischer —, v. P. Duckert. (B.) 328

— Über die Ausbreitung der ebenen elektromagnetischen — im kugelsymmetrischen Gravitationsfelde, v. W. Alexandrow. . . 480

— Die Ausbreitung der elektromagnetischen —, v. A. Sacklowski. (2. Band der Einzeldarstellungen aus der elektrischen Nachrichtentechnik.) Mit einer Einführung v. K. W. Wagner. I. Aufl. (B.) 559

— Radiotechnik VI, Die elektrischen —, v. F. Kiebitz. (B.) 848

Wellenmechanik: Die Grundbegriffe der analytischen Mechanik als Grundlage der Quanten- und —, v. Ph. Frank. (Z. B.) 209

— Diamagnetismus und —, v. F. Bitter . . . 497

— Vier Vorlesungen über —, v. E. Schrödinger. (B.) 512

— Abhandlungen zur —, v. E. Schrödinger. 2. Aufl. (B.) 512

— Einige grundsätzliche Bemerkungen zur —, v. A. Sommerfeld. (Ph.) 866

— und universelle Schwingungen, v. A. Korn. (Ph.) 887

Wellenpartikel, v. L. Flamm. (Ph.) 893

Werk, P., Die Bildtelegraphie. (B.) 657

Wesøe, R., Messungen der Gefrierpunktserniedrigung von verdünnten wässerigen Lösungen, die Gemische zweier Elektrolyte sind . . . 412

Wettervorhersage, v. W. Georgii. (B.) . . . 31

Wever, F., Polymorphe Umwandlungen des Eisens in ihren Beziehungen zu den Atomradien. (Z.) 520

Widerstand: Energiegleichung zur Berechnung des — und der Fallgeschwindigkeit von Steinen im Wasser, v. F. M. Exner 458

— Über die Beziehung zwischen — und Wärmeübergang bei der Strömung in Rohren, v. L. Schiller u. Th. Burbach 471

Widerstandsbeiwert: Der — bei turbulenten Strömungen durch rauhe Kanäle, v. M. F. Treer 539

Wien, M. u. **H. Poßner,** Die Leitfähigkeitsänderung wässeriger Salzlösungen in Gegenwart neutraler Moleküle (Rohrzucker). (S.-Th.) . . 161

Wien-Effekt: Zur Theorie der Gesamtkurve des —, v. H. Falkenhagen. (S.-Th.) 163

Wien, W. u. **F. Harms,** Handbuch der Experimentalphysik. Bd. 25. I. Teil: Geophysik, I. Teil. (B.) 430

— — Bd. 19. (B.) 606

Wierl, R., Starkeffekt und Polarisation. (Nach Versuchen gemeinsam mit H. Mark.) (Ph.). 939

Wigand, A. u. **A. Schmauß,** Die Atmosphäre als Kolloid. (B.) 556

Digitized by Google

Seite

Wigner, E. u. **J. v. Neumann,** Über merkwürdige diskrete Eigenwerte 465
— Über das Verhalten von Eigenwerten bei adiabatischen Prozessen 467
Willers, F. A., Methoden der praktischen Analysis. (B.) 368
Williams, A. T. u. **R. G. Loyarte,** Die Absorptionsspektren der Dämpfe des Zinns, Silbers und Mangans zwischen 5500 und 2140 Angströmeinheiten 68
— Das Absorptionsspektrum des Nickeldampfes. Neue Multipletten des Nickels (I) 634
Winkelspiegel: Über die Bilder im —, v. I. Würschmidt. 27
— — Berichtigung dazu 96
Wirklichkeit: Der Äther und die —, v. Sir O. Lodge. (B.) 607
Wirkung: Das Prinzip der kleinsten — von Leibniz bis zur Gegenwart, v. A. Kneser. (B.) . 605
Wirkungsquerschnitt: Über den — der Edelgasmoleküle gegenüber Elektronen unterhalb I Volt, v. C. Ramsauer u. R. Kollath. (Ph.) 760
Wirkungsquerschnittskurven: Über die — der Kohlenwasserstoffketten, v. E. Brüche. (Ph.) 815
Wismut: Schauversuch zur Ausdehnung des erstarrenden —, v. H. Perlitz. 928
Wolf, F., Das neue physikalische Institut der Technischen Hochschule Danzig 785
Wolff, H. H., Packungseffekte in den Atomkernen. (Ph.) 812
Wolfke, M., Eine neue Deutung der Gesetzmäßigkeiten des radioaktiven Zerfalls. (Ph.) . . . 899
— u. **J. Rolinski,** Über die positive Emission des Palladiums. (Ph.) 817
Woernle, B. u. **H. Kulenkampff,** Ein Ionisations-Spektrometer für langwellige Röntgenstrahlen 551
Würschmidt, I., Über die Bilder im Winkelspiegel 27
— — Berichtigung dazu 96

Z.

Seite

Zahradníček, J., Zwei Demonstrationsversuche . 554
— Zwei Apparate nach B. Macku. 925
Żebrowski, S. P., Spektrographische Untersuchung des Koronaeffekts 687
Zeit: Die Philosophie des Raumes und der —, v. W. Gent. (B.) 657
Zeitmeßkunde: Wettbewerb der Gesellschaft für — und Uhrentechnik E. V., Berlin. (T.) . . 368
Zeitmessung: Die Fehler unserer — und ein Vorschlag zur Verbesserung der astronomischen Uhren, v. M. Schuler. (Ph.) 884
Zelle: Physik in der — I, v. R. Fürth. (Ph.). 951
Zenneck, J., Das Physikalische Institut der Technischen Hochschule München 433
Zerfall: Über Potentialschwellen und radioaktiven — in der Quantenmechanik, v. E. H. Kennard 495
— Eine neue Deutung der Gesetzmäßigkeiten des radioaktiven —, v. M. Wolfke. (Ph.) 899
Zerstreuung: Über — und Brechung der Materiewellen, v. H. Bauer 139
Zinn: Die Absorptionsspektren der Dämpfe des —, Silbers und Mangans zwischen 5500 und 2140 Angströmeinheiten, v. R. G. Loyarte u. A. T. Williams. 68
Zuber, R., Eine neue Mikromethode zur Messung der Diffusion ungefärbter Substanzen (Ph.) 882
Zweifaden-Elektrometer: Über einen neuen Apparat zur Registrierung der Ausschläge von Ein- und —, v. O. Mathias u. V. F. Heß . 508
Zwikker, C., Der Einfluß von Oberflächenschichten auf die Glühelektronenemission der Metalle 578

Digitized by Google

Namensverzeichnis der „Personalien".

Andreasch, R. † 32.
Andreasen, A. H. M. 64.
Andreß, K. K. 512.
Anschütz, L. 972.
Arnold, K. † 488.
Astre, C. † 784.
Auer v. Welsbach, C. † 512.

Backhaus, H. 144.
Baudisch, O. 972.
Beckurts, H. † 664.
Bergmann, E. 176.
Bertho, A. 560.
Birkenmaser, L. A. † 972.
Bleyer, B. 144.
Bodfors, S. V. 488.
Broglie, L. de 848.
Buchner, M. 144.
Bühl, A. 176.
Busch, H. 848.

Capobus, R. 328.
Centnerszwer, M. 720.
Condon, E. U. 408.

Debye, P. 784.
Dehlinger, U. 32.
Deslandres, H. A. 488.
Dieterici, C. † 912.
Donath, B. † 208.

Elbs, K. 664.
Elöd, E. 608.
Esclangon, E. 488.
Ettenreich, R. 512.
Euler-Chelpin, H. 848.

Fenton, H. J. H. † 328.
Ferber, E. 64.
Feyer, E. 64.
Finger, H. 664.
Fischer, G. 912.
Freundlich, H. 972.
Fues, E. 512.
Fürth, O. 64.

Gehring, A. 64.
Geiger, H. 608.
Geilmann, W. 664.
Gerlach, W. 432.
Gleditsch, E. 608.
Gluschke, A. 96.
Goetz, A. 972.
Großmann, W. 32.
Gyemant, A. 144.

Hahn, G. 512.
Hahn, O. 64.
Harden, A. 848.
Hase, R. 328.
Hauser, K. W. 720.
Hedvall, J. A. 488.
Herweg, J. 512.
Hevesy, G. v. 488.
Hilb, E. † 512.
Hock, L. 208.
Horstmann, A. † 720.
Hund, F. 176.
Hurevicz, W. 488.

James, Ch. † 64.
Janecek, G. † 784.
Jarník, V. 328.
Jordan, P. 208.
Jüttner, F. 32.

Kaluza, Th. 208.
Kapfhammer, J. 32.
Kassner, G. † 248.
Kehrmann, F. † 208.
Kemmerer, G. I. † 64.
Kittler, E. † 208.
Klemm, W. 664.
Korczynski, A. † 488.
Koschmieder, H. 280.
Krauss, F. 64.
Krigar-Menzel, O. † 848.
Krings, W. 512.
Krüll, W. 96.
Kuhn, R. 720.
Küntzel, A. 512.
Kurtenacker, A. 64.
Küster, W. † 208.

Laar, C. † 176.
Laar, J. J. van 720.
Lachs, H. 912.
Lark-Horovitz, K. 144, 912.
Lense, J. 96.
Lichtenstein, L. 408.
Loeb, L. B. 432.
Löbell, F. 96.
Lohmann, K. 848.
Lorenz, E. 512.
Lorenz, R. † 488.
Lormann, O. 608.
Loewner, K. 96.
Lübcke, E. 64.
Lüppo-Cramer, 432, 664.

Macků, B. † 560.
Madelung, G. 280, 848.
Mallison, H. 248.
Mandel, J. A. † 408.
Marckwald, W. 912.
Mecke, R. 32.
Menzel, H. 784.
Meyer, E. 32.
Mierdel, G. 144.
Müller, A. 784.
Müller, R. 972.
Müntz, H. 488.

Nußbaum, J. 64.

Oberguggenberger, V. 784.
Oberhauser, F. 208.
Obermiller, J. 248.
Ostrowski, A. 96.
Ott, E. 560.
Ott, H. 280.

Paneth, F. 144.
Parow, E. † 208.
Perkin, W. H. † 664.
Perron, O. 32.
Petrow, P. P. † 176.
Pictet, R. P. † 512.
Plancher, G. † 432.
Pohland, E. 488.
Polis, P. † 848.
Posner, Th. † 176.

Radakovic, Th. 512.
Rajewsky, B. 512.
Rau, O. 408. † 972.
Read, G. R. 912.
Redenbaugh, H. † 208.
Reichenbächer, E. 608.
Remak, R. 32.
Rheinboldt, H. 32.
Richardson, O. W. 848.
Riggs, R. B. † 432.
Roozeboom, B. 720.
Rüdenberg, R. 32.
Rusch, M. 96.
Ruschmann, G. 488.

Salkowski, H. † 848.
Sauer, E. 64.
Schatz, H. 560.
Schay, H. 912.
Schilling, B. 328.
Schmauß, A. 32.
Schmehl, H. 96.
Schmidt, H. 512.
Schöpf, C. 664.
Schreier, O. † 432.
Schreiner, E. † 208.
Seidel, F. 208.
Senftleben, H. 144.
Simons, A. 912.
Sommerfeld, A. 664.
Steinitz, E. † 208.
Sternberg, W. 912.
Storch, L. 144.
Straumanis, M. 176.
Szivessy, G. 248.

Tietze, H. 32.
Traube, W. 848.
Trendelenburg, F. 32.
Trkal, V. 328.

Vietoris, L. 96.
Vogt, H. 64.

Walerstein, I. 912.
Wallot, J. 248.
Waerden, B. van der Leendert 96.
Weitz, 972.
Wirtz, K. 848.
Wohl, K. 176.
Wolf, K. L. 64, 328.
Wolffenstein, R. † 432.

Zetzsche, F. 328.
Zsigmondy, R. 176, † 664.

Digitized by Google

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 1 — 1. Januar 1929 — Redaktionsschluß für Nr. 3 am 24. Januar 1929. — 30. Jahrgang

INHALT:

R. Tomaschek, Zur Erinnerung an Alfred Heinrich Bucherer. S. 1.

Originalmitteilungen:

G. Harig, Über die Absorption ultravioletten Lichtes durch flüssiges Kohlendioxyd. S. 8.

R. Möller, Die Kerr-Konstante des Nitrobenzols. S. 20.

G. D. Christescu, Photoelektrische oder thermoelektrische Verfahren zur Feststellung und Messung sehr kleiner Verschiebungen. S. 24.

I. Würschmidt, Über die Bilder im Winkelspiegel. S. 27.

Besprechungen.

H. Danneel, Elektrochemie und ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. IV. S. 31.

W. Georgii, Wettervorhersage. S. 31.

Lichtbiologie und Lichttherapie. S. 31.

R. Keller und J. Gicklhorn, Methoden der Bioelektrostatik. S. 31.

Berichtigung. S. 32.

Tagesereignisse. S. 32.

Personalien. S. 32.

Zur Erinnerung an Alfred Heinrich Bucherer.

Von R. Tomaschek.

Bald jährt sich zum zweiten Male der Tag, da A. H. Bucherer zur letzten Ruhe getragen wurde. Mit ihm ist ein Mann dahingegangen, dessen Name nicht nur mit der Entwicklung unserer Wissenschaft unzertrennlich verbunden ist, sondern der auch weit hinaus über das Gebiet einer engen Fachwissenschaft durch sein edles und hilfreiches Herz die Dankbarkeit Tausender sich erworben hat, die sich nicht laut und öffentlich äußert, aber dafür nicht minder stark auch über sein Grab hinaus die Herzen erfüllt. Und so seien die folgenden Zeilen, wenn sie auch nur einen Teil des Wirkens dieses seltenen Mannes erfassen können, nicht nur der Erinnerung an den Forscher, der neue Erkenntnis seiner Mitwelt schenkte, sondern auch dem Gedächtnis des Menschen, der ein gütiges und tatkräftiges Verstehen für seine Mitmenschen besaß, gewidmet.

Am 9. Juli 1863 wurde Alfred Heinrich Bucherer als Ältester unter sechs Geschwistern geboren. Sein Vater Heinrich Bucherer war geborener Kölner, Besitzer einer chemischen Fabrik. Die Mutter, eine geborene Engländerin, war eine überaus vielseitig gebildete Frau von lebhaftem Temperament, wovon ihr Sohn nicht wenig geerbt hatte. Die Atmosphäre des Elternhauses war eine mannigfach anregende, das reiche Wissen des Vaters in Chemie und Technik, sein großes Verständnis für die bildende Kunst, der Mutter hervorragende Begabung für Musik und Sprachen, der Verkehr mit bedeutenden Menschen aus Kreisen der Kunst und Industrie waren eine günstige Vorbereitung für das reiche wechselvolle Leben, welches A. H. Bucherer erwartete.

Nach kurzer Vorbereitung besuchte Bucherer die stadtkölnische Realschule, das jetzige Realgymnasium in der Kreuzgasse. Zu jener Zeit überwog bei Bucherer das Interesse für Sprachen seine mathematische und naturwissenschaftliche Neigung. Vor allem war Latein eine Sprache, in der er wohl zu allen Zeiten mühelos sich unter den ersten befand. Seine philologische Begabung hat

Digitized by Google

ihn auch später noch einmal vorübergehend zum Studium der romanischen Sprache veranlaßt. Bucherer besaß einen ausgeprägten Drang nach Freiheit und Unabhängigkeit, wodurch er schon in jugendlichen Jahren mit althergebrachten Anschauungen in Widerspruch geriet. Er hat sich damit seinen Lebensweg nicht gerade erleichtert, aber nur selten sich dadurch beirren lassen; obwohl er, wie alle, die ihm näherstanden, wissen, im Grunde seines Herzens gütig und menschenfreundlich war, so hat er doch niemals den Kampf gescheut und wenn er ihn führte, so führte er ihn meist mit einem für seine Gegner deutlich erkennbaren Nachdruck.

Seine Haltung verriet den Mann von Welt, der vieles gesehen und lebendig verarbeitet hatte, der von feinstem Kunstverständnis erfüllt, die Eindrücke von Kunst und Literatur auf sich wirken ließ, der selbst ausübend und schaffend (er komponierte selbst) künstlerisch tätig war und der es verstand, seine äußere Lebenshaltung seinen ästhetischen Bedürfnissen anzupassen. Die Sicherheit seines geraden und ruhigen Auftretens war gepaart mit einer erfrischenden Begabung für Witz und Ironie, die durch seine stets vornehme Haltung doppelt treffend wirkte. Kennzeichnend war auch für ihn eine Eigenschaft, die ihn befähigte, ein origineller Denker zu werden, der unbekümmert und ohne Kompromisse seinen eigenen Weg, den er für richtig hielt, ging: das war sein starkes Freiheitsgefühl, ohne subalternen Respekt vor der Autorität und zielbewußt in der Aussprache und Verteidigung dessen, was er als das Richtige erkannt hatte. Diese Eigenschaft führte bei seinem lebhaften Temperament zu manchem Konflikt mit seiner Umwelt und ließ ihn auch in der Wissenschaft oft Wege gehen, die im Gegensatz zur herrschenden Meinung standen; so wurde er oft mißverstanden und in literarische Kämpfe verwickelt, deren Auswirkungen sich manchmal bemerkbar machten.

Er zeigte jene beneidenswerte Mischung von selbstständiger Geradheit und persönlicher Kultur, die ihn in Verbindung mit der Größe seines Gesichtskreises, mit seiner Güte und Menschenliebe zu dem vollkommenen Menschen machten, als der er in der Erinnerung derer, die ihn näher kannten, fortlebt.

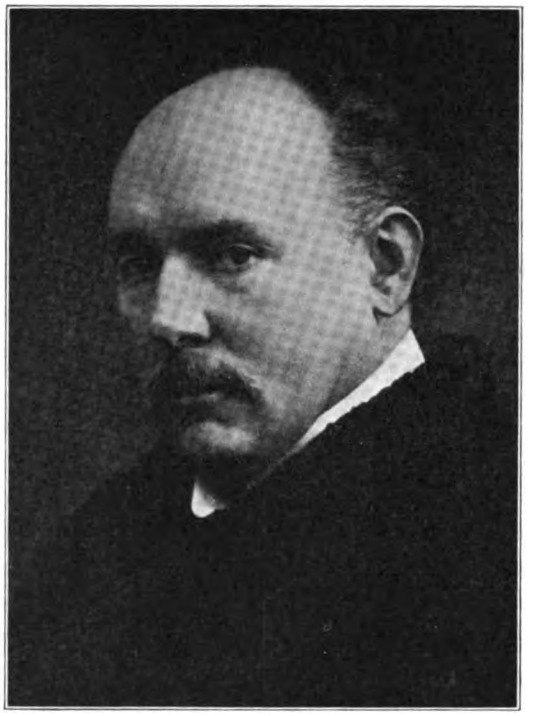
Als Forscher zeigte Bucherer eine hohe mathematische Begabung und er handhabte mühelos die Anwendung der mathematischen Methoden auf die ihm entgegentretenden Aufgaben. Ein starker Sinn für die Tatsachen, das Bedürfnis nach Anschaulichkeit, verbunden mit einem hervorragenden Verständnis für die Technik, ließen ihn bei allen Problemen den Zusammenhang mit der Wirklichkeit nicht vergessen und auch dort, wo seine Arbeiten rein theoretisch sind, ist ihr Endzweck doch darauf gerichtet, keinen formalen Zusammenhang, sondern womöglich ein anschauliches Bild erstehen zu lassen. Und wenn er sich selbst gern als Theoretiker bezeichnete, so hat er doch seine entscheidenden Erfolge mit seinen theoretisch so gut vorbereiteten und technisch außerordentlich geschickt durchgeführten Experimenten erzielt.

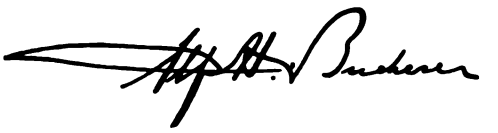
Ebensowenig einseitig, wie sein Charakter war auch seine Ausbildung. Sie ist zunächst von Einflüssen der Technik bestimmt und gab so seiner theoretischen Begabung die glücklichste praktische Ergänzung.

Nach Leistung seiner einjährigen Dienstpflicht besuchte er im Jahre 1884 die technische Hochschule in Hannover. Schon nach einem Jahre zog es ihn in das damalige Wunderland der Technik, nach den Vereinigten Staaten, und im Winter 1885 setzte er seine Studien an der John Hopkins-Universität in Baltimore fort. Seine umfassenden Interessen zeigen sich darin, daß er dort mit Vorliebe auch philologische Studien betrieb. Besonders scheint ihn aber die Persönlichkeit von Ira Remsen angezogen zu haben und seine Ausbildung nahm vor allem eine chemische Richtung. Der Aufenthalt in Amerika ist für Bucherer von großem Einfluß gewesen. Lernte er doch dort eine große Reihe von Methoden kennen, die in Deutschland noch kaum in Gebrauch waren, teils auf dem Gebiete der Thermodynamik, teils auf dem der Vektoranalysis. Er hat nach seiner Rückkehr aus Amerika sehr dazu beigetragen, daß diese Methode

Digitized by Google

auch in Deutschland in Anwendung kam, wovon seine schnell hintereinander in zwei Auflagen erschienene Einführung in die Vektoranalysis (12) Zeugnis ablegt. Die Frucht der Lehr- und Wanderjahre in der amerikanischen Technik, die durch eine kurze Dozententätigkeit unter Verhältnissen, wie sie nur in den Vereinigten Staaten und nur damals möglich waren, und von der er gerne mit Humor erzählte, waren einige kleinere Arbeiten auf chemischem Gebiet, wie etwa die Darstellung von Al_2S_3 (1), die mit Hinblick auf eine technisch vorteilhafte Erzeugung des Aluminiums unternommen war, wie denn auch ein Patent aus dieser Zeit die erste technisch brauchbare Methode zur Gewinnung von Aluminium durch Elektrolyse des Sulfides darstellt. Einige weitere Patente befassen sich mit den gerade damals neuen Hertzschen Entdeckungen und zeigen, einen wie weit ausschauenden technischen Blick Bucherer besaß. Er arbeitete ein Verfahren aus, um mit Hilfe elektromagnetischer Wellen Nachrichten zu übermitteln und nahm 1892 ein Patent auf die Anwendung elektromagnetischer Wellen zur Fernübertragung von Bildern. Eine Frucht seiner 1893 wieder fortgesetzten Studien an der Cornell-Universität, Ithaca, war die deutsche Bearbeitung des Buches von Bedell und Crehore über die Theorie der Wechselströme.





Im Jahre 1895 reiste er mit reichem wissenschaftlichem Gewinn und vielseitigster Erfahrung nach Deutschland zurück, um bei F. Braun in Straßburg seine Studien zu beschließen. Ein Thema aus seiner amerikanischen Studienzeit, das ihm wohl im Laboratorium Remsens begegnet war, bildete die Aufgabe seiner Dissertation (5). Sie behandelt das Problem der Wirkung des Magnetismus auf die EMK. und knüpft an eine Beobachtung Remsens an, daß ein Eisenstab, welcher in einer $CuSO_4$-Lösung in ein magnetisches Feld gebracht wird, an den Stellen höherer magnetischer Feldstärke weniger rasch angegriffen wird. Mit seiner reifen Erfahrung gelingt es ihm rasch und eindeutig, das Problem zu lösen und auf Konzentrationsänderungen an den Stellen verschiedener Feldintensität zurückzuführen.

In den folgenden drei Wanderjahren, die ihn unter anderem auch nach Leipzig zu Ostwald führen, sind es hauptsächlich Themen der Anwendung der Thermodynamik, die ihn beschäftigen (3, 4, 6, 8, 9, 10) und die auch in einem Buche (7) ihren Niederschlag finden[1]). Sie zeigen sehr deutlich seine unabhängige Denkweise, die ihn durchaus mit den damals herrschenden Anschauungen über die Dissoziation der Elektrolyte in Gegensatz treten läßt und die die thermodynamische Schulung, die er durchgemacht hatte, erkennen lassen.

Mit seiner Habilitation in Bonn für das Fach der physikalischen Chemie endet 1899

1) Darstellung einiger Ergebnisse bei M. Trautz in Graetz, Handb. d. El. u. d. Magn. **1**, 561, 1918.

Digitized by Google

diese vielbewegte Epoche seiner Lehr- und Wanderjahre, zugleich auch seine direkte Beschäftigung mit der Thermodynamik. Zuerst als Privatdozent, dann als ordentlicher Honorarprofessor gehörte er der Bonner Fakultät an, bis er 1923 sein Amt in Unmut niederlegte, da die Neuordnung der Befugnisse der Honorarprofessoren ihm als unberechtigte Beeinträchtigung wohlerworbener Rechte erschien. Doch blieb er der Universität stets innerlich verbunden und hat bis in seine letzten Tage im physikalischen Institut eine Arbeitsstätte gehabt, bis ihn der Tod mitten aus der Vorbereitung neuer Experimente herausriß.

Hier in Bonn beginnt nun die zweite und glücklichste Periode seines Schaffens. Bucherer wendet sich hier einem neuen Komplex von Problemen zu. Haben schon seine oben erwähnten Patente erkennen lassen, daß er von frühester Zeit an die Fortschritte der elektromagnetischen Forschung nicht nur verfolgt, sondern auch fruchtbar zu machen versucht hat, so wendet er sich nun ganz diesem Gebiete zu, und wir sehen ihn hier in erster Reihe der vordringenden Pioniere stehen. Zwei Hauptthemen, miteinander eng verknüpft, sind es, die damals das allgemeine Interesse auf sich lenkten: Die Erforschung einerseits der Eigenschaften des Elektrons und andererseits des Einflusses der Bewegung auf die elektromagnetischen Erscheinungen, eines Problems, das durch den Michelsonschen Interferenzversuch von neuem in Fluß gekommen und durch die eben aufkommende Relativitätstheorie und die Ätheranschauungen von A. H. Lorentz in den Mittelpunkt der Forschung gerückt war. Die Verbindung beider Probleme war es, die ihn reizte, und als Frucht seiner Überlegungen ergab sich eine theoretische Untersuchung über das Kraftfeld einer sich gleichförmig bewegenden Ladung (11). Er konnte zeigen, daß auch unter Annahme eines ruhenden Äthers das Kraftfeld einer bewegten Ladung für einen mitbewegten Beobachter symmetrisch verteilt zu einer Ebene bleibt, die man sich senkrecht zur Bewegungsrichtung durch die Ladung gelegt denkt. Das damit eng verbundene Problem des Einflusses der Erdbewegung ließ er in einer Untersuchung behandeln, die diesen Einfluß auf die Intensität des Lichtes feststellen sollte. Von P. Nordmeyer unternommen, führte sie zu dem Ergebnis, daß eine Wirkung der Erdbewegung sicher die Intensität um weniger als $^1/_{300\,000}$ ändert (13). Bucherer konnte nun zeigen, daß das Nordmeyersche Ergebnis nicht mit der Theorie des ruhenden Äthers in Widerspruch steht, sondern daß die durch den Strahlungsdruck geleistete Arbeit, die offenbar der Wärme des Körpers entnommen wird, bzw. in ihn als Wärme übergeht, gerade den Einfluß der Bewegung kompensiert, so daß bei Vernachlässigung höherer Potenzen von $\frac{v}{c}$ die Intensität der Strahlung bei gemeinsamer translatorischer Bewegung von Lichtquelle und Beobachter nicht geändert wird. Er kommt hierbei zu der sehr interessanten Anschauung eines neuen Relativitätsprinzips, die auch heute noch in gewisser Form zur Diskussion steht, daß nämlich elektromagnetische Erscheinungen durch eine Bewegung nur beeinflußt werden, wenn Materie sich relativ zu Materie bewegt. In ausführlicher Entwicklung dieser Vorstellungen (21, 24) zeigt er die Vereinbarkeit der bisherigen elektrodynamischen Ergebnisse mit diesem Prinzip, wenn auch allerdings seine eigenen späteren Versuche über die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenmasse schließlich zugunsten der Lorentzschen Anschauungen entscheiden. Ein auf Grund der entwickelten Vorstellungen unternommener geistreicher Versuch, in einem relativ zu einem Magnetfeld ruhenden Leiter durch Relativbewegung desselben gegen eine paramagnetische Flüssigkeit eine elektrische Kraft nachzuweisen, ergab sich als negativ (14).

Das Verhalten von Ladungen bei Bewegung (11) war nun am besten zu studieren an dem Verhalten der bewegten Elektronen. Dies führte ihn zu einem eingehenden, zunächst theoretischen Studium der Eigenschaften der bewegten Elektronen, wie die sehr originelle „Mathematische Einleitung in die

Digitized by Google

Elektronentheorie" (16) zeigt. Theoretische Bemühungen, aus dem Verhalten des Elektrons eine Vorstellung von der Form und Struktur desselben zu erhalten, bilden den Gegenstand mehrerer Arbeiten (16, 17, 18, 22, 23). Nimmt man die Lorentzkontraktion für das Elektron, welches in der Ruhe als kugelförmig angenommen wurde, als gültig an, so läßt sich zeigen, daß es einen gewissen von der Geschwindigkeit abhängigen Betrag von Energie nicht elektromagnetischer Art enthalten müßte. Bucherer untersucht die Frage, welche Form man dem Elektron zuschreiben müßte, um sowohl den Erfahrungen gerecht zu werden, als auch die obige Schwierigkeit zu umgehen. Er kommt zu dem Ergebnis, daß dies für eine derartige Deformation der Fall ist, daß bei Bewegung ein Ellipsoid von den Achsen

$$a_0 \cdot \varkappa^{1/3}; \quad a_0 \varkappa^{-1/6}; \quad a_0 \varkappa^{-1/6} \left(\varkappa = 1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2\right)$$

entsteht, das konstanten Rauminhalt zeigt. Es würden also alle Abmessungen eines translatorisch bewegten Systems in der Bewegungsrichtung im Verhältnis $1 : \varkappa^{1/3}$ verkürzt und senkrecht zur Bewegungsrichtung im Verhältnis $1 : \varkappa^{-1/3}$ dilatiert werden. Bucherer konnte zeigen, daß auf diese Weise ebenfalls die negativen Ergebnisse z. B. des Michelsonschen Versuches erklärt werden können. Diese Ausführungen Bucherers fanden große Beachtung, besonders da die Messungen von Kaufmann über die Abhängigkeit der Masse der Elektronen von der Geschwindigkeit die Formeln Bucherers zu bestätigen schienen. Eine Schwierigkeit, die sich seinen Ableitungen entgegenstellte, lag auf dem Gebiete der Dispersionserscheinungen, Der Kern dieser Schwierigkeiten war die unvollständige Erfüllung des Prinzips der Relativität der Bewegungen. Auf Grund des bereits oben erwähnten von ihm aufgestellten Relativitätsprinzips ergab sich gegenüber der Lorentzschen Theorie eine Abweichung in der Größe der Kräfte, welche Elektronen im magnetischen Felde erfahren, wenn sie schief gegen das Feld fliegen. Da sich ferner die Genauigkeit der Kaufmannschen Versuche für eine Entscheidung zwischen beiden Hypothesen nicht als ausreichend zeigte, ging Bucherer selbst daran, die Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit zu bestimmen (27—31). Das Prinzip ist das der gekreuzten Felder: β-Strahlen, von einer punktförmigen Strahlungsquelle ausgehend, durchfliegen das elektrische Feld eines Kondensators, dessen Kraftwirkung durch Überlagerung eines den Platten parallelen homogenen Magnetfeldes innerhalb des Kondensators kompensiert wird. Nach dem Austritt aus dem Kondensator wirkt das Magnetfeld allein und lenkt die Strahlen ab, die dann auf einen photographischen Film fallen. Bei sehr engem Kondensator hat dieses Verfahren den Vorteil, daß nur Strahlen von nahezu einheitlicher Geschwindigkeit austreten können. Die Eleganz dieser Methode beruht vor allem darauf, daß es sich bei dieser Anordnung nur um eine Reihe ganz elementarer Messungen handelt, wie Potentialdifferenzen der Hochspannungsbatterie, Messungen der Konstanten des Solenoids nach der Kompensationsmethode, einfache Längen- und Dickenmessungen bei der Bestimmung der Höhe des Kondensators. Auch die Korrektionsgrößen (vor allem Randwirkung) des Kondensators sind auf das feinste berücksichtigt, und es ist bemerkenswert, daß viel spätere, sehr genaue Versuche (siehe C. Schaefer, Ann. Phys. **49**, 936, 1916) mit denselben Apparaten die Buchererschen Werte vollständig bestätigt haben. Dies zeigt, daß Einwände, die gegen Bucherers Messungen bald nach ihrem Bekanntwerden erhoben wurden, tatsächlich der Begründung entbehrten[1]), und die experimentelle Meisterschaft Bucherers wird dadurch ins hellste Licht gestellt. Die Versuche ergeben einwandfrei, daß allein die zur damaligen Zeit zur Diskussion stehende Formel der Massenabhängigkeit von Lorentz-Einstein vollkommen den Experimenten entspricht. Wie hoch die Leistung Bucherers eingeschätzt wird, mag aus den

1) Siehe auch die Diskussion der Buchererschen Ergebnisse bei G. A. Schott, Phil. Mag. **6**, 50, 389, 1925.

Digitized by Google

Worten R. A. Millikans hervorgehen (Das Elektron, S. 174, 1922), der die Entdeckung Bucherers als eine der allerwichtigsten Entdeckungen des 20. Jahrhunderts bezeichnet. Besonders diese in ihren Folgen für die fernere gedankliche Entwicklung der physikalischen Auffassung sehr weitreichende Klärung des Tatbestandes war es, die zu der großen Beachtung geführt hat, die diesen Versuchen entgegengebracht wurde. Mit Recht sind die Originalapparate dieser in ihrer Einfachheit bemerkenswerten Anordnung im Deutschen Museum in München der Nachwelt erhalten.

Es ist klar, daß die weitere Entwicklung der Anschauungen, zu denen seine Untersuchungen einen so mächtig fördernden Beitrag gegeben hatten, Bucherer stets intensiv beschäftigte. Aber erst nach Abklingen all der Wirren der Kriegs- und Nachkriegsjahre beginnt die Auseinandersetzung mit der neueren Entwicklung und damit die dritte Schaffensperiode, die nicht minder stark als die vorhergehenden das Gepräge seiner selbständigen Persönlichkeit zeigt. Sein Geist war auf bildhafte, mechanische Anschaulichkeit eingestellt, und charakteristisch ist der letzte Satz, den er veröffentlichte; er sagt, daß es als Aufgabe des Physikers bestehen bleibe, ein Bild der optischen Vorgänge zu schaffen, das die Erscheinungen der Polarisation und der Bewegung aus den Eigenschaften eines elastischen Mediums erklärt. So ist es ganz naturgemäß, daß das Einsteinsche Weltbild ihm nicht genügen konnte, und es war sein heißes Bemühen, durch eine konsequente Fortentwicklung der klassischen Mechanik die durch die Relativitätstheorie aufgeworfenen Fragestellungen zu beantworten. Sein Weg läßt sich durch die Reihe der diesbezüglichen Veröffentlichungen ganz systematisch verfolgen. Es sind drei Erfahrungen, mit deren Hilfe ein weiterer Ausbau der Mechanik versucht wird. Zunächst, die von ihm selbst so genau bestimmte Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit, ferner die Äquivalenz von Energie und Masse nach der Hasenöhrlschen Beziehung $mc^2 = E$ und schließlich die aus den Experimenten von Zeeman und Southern folgende Tatsache, daß diese Energiemasse auch Schwere besitzt. Während er in den ersten Arbeiten außerdem noch die Gleichung $E = h\nu$ als Grundlage für notwendig hält (32, 33, 34, 35), gelingt es ihm später (36), mit den oben erwähnten Annahmen auszukommen. Es läßt sich auf diese Weise eine Rotverschiebung und eine Merkurperihelbewegung ableiten. Die Werte weichen etwas von den Einsteinschen ab, doch liegen die Differenzen durchaus innerhalb der Unsicherheit der jetzigen Erfahrungsgrenzen. Auch ein Wert für die Feinstruktur der Wasserstofflinien kann berechnet werden (41), der sich sehr gut dem Mittelwert der älteren Messungen anschließt und der erheblich kleiner ist, als der Einsteinsche. Mit besonderem Nachdruck wies er dabei auf eine prinzipielle Abweichung seiner Ableitungen gegenüber den Einsteinschen hin, die darin besteht, daß die Gesetzmäßigkeiten der Gravitationserscheinungen sich mit dem Standort des Beobachters als veränderlich zeigen, während nach Einstein diese Gesetzmäßigkeiten invariant sind. Er vertrat seinen Standpunkt mit der ihm eigenen Energie und Zähigkeit, und selbst die letzten Veröffentlichungen verraten die ungebrochene Frische seines kämpferischen Geistes. Auch hier war es wieder sein Ziel, die Unklarheiten durch ein Experiment zu lösen, das die Schwierigkeiten und die durch die Reflexion an bewegten Spiegeln vorhandenen Unsicherheiten des Michelsonschen Interferenzversuches vermeiden sollte (42). Mitten aus den Vorbereitungen hat ihn, der in ungebrochener Schaffensfreude auch äußerlich auffallend jung geblieben war, der Tod hinweggerafft, einen Mann, der ein Vorbild jener Tugend war, die er selbst in einer Rede an die heimkehrenden Kriegsgefangenen als die edelste im deutschen Geist bezeichnete, der Freude an echter, vom Pflichtgefühl getragener Arbeit.

Literaturverzeichnis.

1) Über die Bildung von Schwefelaluminium. Zeitschr. f. angewandte Chemie **16**, 1892.

Digitized by Google

2) Deutsche Bearbeitung des Buches „Alternating Currents" von Bedell u. Crehore München, Oldenbourg. 1894.

3) Elektrochemie und Energetik, Elektrochem. Zeitschr. **8**, 29, 1896.

4) Über Stromleitung, Elektrochem. Zeitschr. **8**, 101, 1896.

4a) D.R.P. Galvanisches Gaselement mit Sauerstoff und Kohlenoxydzuführung. Nr. 88, 327, 6. IV. 1895.

5) Elektromotorische Kraft und Verteilungsgleichgewicht. Zeitschr. f. phys. Chemie **20**, 328, 1896.

6) Die Wirkung des Magnetismus auf die elektromotorische Kraft. Diss. Leipzig, J. A. Barth, 1896 und Wied. Ann. **58**, 564, 1896.

7) Grundzüge einer thermodynamischen Theorie elektrochemischer Kräfte. Freiberg i. Sachs. Verlag v. Craz u. Gerlach 1897.

8) Nachtrag zu: Die Wirkung des Magnetismus auf die elektromotorische Kraft. Wied. Ann. **59**, 737, 1896.

9) Zur Theorie der Thermoelektrizität der Elektrolyte und der Metalle. Leipzig, Metzger und Wittig, 1898.

10) Zur Theorie der Thermoelektrizität der Elektrolyte. Ann. d. Phys. **8**, 204, 1900.

11) Über das Kraftfeld einer sich gleichförmig bewegenden Ladung. Ann. d. Phys. **8**, 326, 1902.

12) Elemente der Vektoranalysis. Leipzig, Teubner, 1. Auflage 1902; 2. Auflage 1905.

13) Über den Einfluß der Erdbewegung auf die Intensität des Lichtes. Ann. d. Phys. **11**, 270, 1903.

14) (mit A. Pflüger): Das magnetische Analogon zur Bewegung eines Dielektrikums im elektrischen Felde. Physik. Zeitschr. **4**, 616, 1903.

15) Zur Thermodynamik der radioaktiven Vorgänge. Phys. Zeitschr. **5**, 730, 1904 und Sitzgsb. d. Niederrhein. Ges. **11**, Juli 1904.

16) Mathematische Einführung in die Elektronentheorie. Leipzig, Teubner, 1904.

17) Das Feld eines rotierenden Elektrons. Phys. Zeitschr. **6**, 225, 1905.

18) Die Rotation eines Elektrons mit Volumladung. Phys. Zeitschr. **6**, 269, 1905.

19) Das deformierte Elektron und die Theorie des Elektromagnetismus. Phys. Zeitschr. **6**, 833, 1905.

20) Das von einem mitbewegten Beobachter wahrgenommene Feld einer rotierenden geladenen Kugel. Phys. Zeitschr. **7**, 256, 1906.

21) Ein Versuch, den Elektromagnetismus auf Grund der Relativbewegung darzustellen. Phys. Zeitschr. **7**, 553, 1906.

22) Über das Feld gleichförmig rotierender geladener Körper. Phys. Zeitschr. **7**, 820, 1906.

23) Elektronenschwingungen in bewegten Systemen und die Form der Elektronen. Sitzgsb. d. Niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heilkunde. Bonn 1906.

24) On a new Principle of Relativity in Electromagnetism. Philos. Magazine **18**, 413, 1907.

25) The action of uniform electric and magnetic fields on moving electrons. Phil. Mag. **13**, 721, 1907.

26) Les potentiels retardes transformés. Arch. d. sc. phys. et natur. 112. (IV) **28**, 129, 1907.

27) Neue experimentelle Anordnung zu Messungen an Becquerelstrahlen. Phys. Zeitschr. **8**, 430, 1907.

28) Messungen an Becquerelstrahlen. Die experimentelle Bestätigung der Lorentz-Einsteinschen Theorie. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 688, 1908 und Phys. Zeitschr. **9**, 755, 1908.

29) The principle of relativity and on the electromagnetic mass of the electron. Phil. Mag. **15**, 1908. The principle of relativity, a reply to E. Cunningham. Phil. Mag. **16**, 1908.

30) Die experimentelle Bestätigung des Relativitätsprinzips. Ann. d. Phys. **28**, 513, 1909.
Nachtrag zu meiner Arbeit: „Bestätigung des Relativitätsprinzips". Ann. d. Phys. **29**, 1063, 1909.
Antwort auf die Kritik von Bestelmeyer bezügl. meiner exper. Bestätigung des Relativitätsprinzips. Ann. d. Phys., **30**, 1909.
Erwiderung auf die Bemerkungen des Hrn. A. Bestelmeyer. Ann. d. Phys. **33**, 853, 1910.

31) Die neuesten Bestimmungen d. spezif. Ladung des Elektrons. Ann. d. Phys. **37**, 597, 1912.

32) Die Rotverschiebung der Sonnenlinien. Phys. Zeitschr. **21**, 451, 1920.

33) Gravitation und Quantentheorie I. Ann. d. Phys. **68**, 1, 1922.

34) Gravitation und Quantentheorie II. Ann. d. Phys. **68**, 546, 1922.

35) Die Planetenbewegung auf Grund der Quantentheorie und eine Kritik der Einsteinschen Gravitationsgleichungen. Ludw. Röhscheid, Bonn 1923. II. Auflage 1924.
The movement of planets according to the quantum theory, and a critical comment on Einstein's gravitational equations. Ludwig Röhrscheid, Bonn 1923. English Transl., printed by McIlroy Emmet, New York.

Digitized by Google

36) Die Masse als Funktion des Schwerepotentials. Zeitschr. f. Phys. **26**, 188, 1924.
37) Die Rolle des Standorts in der Relativitätstheorie. Ann. d. Phys. **73**, 397, 1924.
38) Nachtrag zur Arbeit: Über die Masse als Funktion des Schwerepotentials. Zeitschr. f. Phys. **28**, 335, 1924.
39) Die Mechanik und das Einsteinsche Invarianzprinzip. Zeitschr. f. Phys. **32**, 894, 1925.
40) Einwände gegen die Arbeit von G. Maneff, Die Gravitation und das Prinzip der Wirkung und Gegenwirkung. Zeitschr. f. Phys. **32**, 406, 1925.
41) Die Feinstruktur der Wasserstofflinien. Zeitschr. f. Phys. **37**, 395, 1926.
42) Notiz über einen geplanten Versuch zur Prüfung der Äthertheorie des Lichtes. Zeitschr. f. Phys. **41**, 18, 1927.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die Absorption ultravioletten Lichtes durch flüssiges Kohlendioxyd.

Von G. Harig.

Über das Absorptionsspektrum des Kohlendioxyd.

Gasförmiges CO_2 zeigt bekanntlich sehr charakteristische und starke Absorptionsbanden im Ultraroten. Andererseits hat aber zuerst Miller[1]) nachgewiesen, daß im sichtbaren Teil des Spektrums CO_2 keine Absorption hervorruft. Die Versuche Millers wurden von Liveing und Dewar[2]) sowie von P. Baccei[3]) wiederholt. Doch selbst bei Schichtdicken von 165 cm und einem Druck von 50 Atm. bzw. von 70 m und 22 Atm. konnte keine Spur einer Absorption beobachtet werden.

Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Spektrograph zeigt im sichtbaren Licht nur eine sehr geringe Dispersion. Soweit aber die damit erhaltenen Aufnahmen ausreichen, hat sich stets eine Bestätigung dieser Resultate gefunden. Selbst bei der anfänglich verwendeten Schichtdicke von 110 cm konnte weder bei gasförmigen CO_2 noch bei verflüssigtem eine Spur einer Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums festgestellt werden.

Gasförmiges CO_2 ist wohl zuerst von Liveing und Dewar[4]) auf seine Absorption im ultravioletten Bereich des Spektrums untersucht worden. Sie verwenden eine *Cd*-Funkenstrecke als Lichtquelle und finden keine merkliche Absorption.

Eine geringe Absorption im äußersten Ultraviolett konnte Kreußler in einer Arbeit „Anwendung des photoelektrischen Stromes zur Photometrie ultravioletter Strahlen" nachweisen[1]). Bei Besprechung der Resultate dieser Arbeit wird noch näher auf seine Werte eingegangen werden. Schumann konnte im Bereich der Schumann-Strahlen bei c. 1850 A. E. Absorptionsbanden des CO_2 unter Atmosphärendruck beobachten[2]).

Über das Absorptionsspektrum von flüssigem CO_2 im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums liegen keine Angaben vor. Auch aus den Untersuchungen von Liveing und Dewar über die Absorption flüssiger Luft[3]) geht nichts darüber hervor.

Die Versuchsanordnung.

Da es sich um eine Untersuchung in ultravioletttem Licht handelt, ist ein indirektes Verfahren durch Photographieren der erhaltenen Spektren das gegebene. Eine schematische Darstellung der ganzen Apparatur gibt Fig. 1.

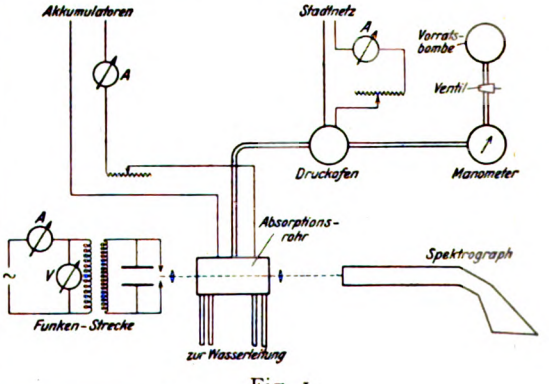


Fig. 1.

1) Miller, Phil. Trans. **152**, II, 861, 1862.
2) G. D. Liveing u. Dewar, Phil. Mag. (5), **26**, 286, 1888.
3) P. Baccei, Nuovo Cim. (4), **9**, 177, 1899.
4) G. D. Liveing u. Dewar, Roy. Proc. **46**, 222, 1889.

1) Kreußler, Ann. d. Phys. (4), **6**, 412, 1901.
2) Schumann, Smithson. Contr. to Knowledge T. **29**, 1413, 1903.
3) G. D. Liveing u. Dewar, Phil. Mag. (5), **40**, 268, 1895.

Digitized by Google

Die optische Anordnung.

Das Licht einer Funkenstrecke wurde durch eine Sammellinse aus Quarz in das noch näher zu beschreibende Absorptionsrohr geworfen und durch eine zweite Linse auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Als Spektrograph stand ein großer Quarzspektrograph der Firma Hilger, London, zur Verfügung. Kollimator, Prismentisch und Fernrohr sind auf einer massiven gußeisernen Bank festmontiert, nur die nötige Schiefstellung der Platte kann in geringen Grenzen variiert werden. Bei der Aufstellung des Apparates konnte so erreicht werden, daß der ultraviolette Teil des Spektrums vollkommen scharf auf der Platte abgebildet wurde. Um hier, wie überhaupt zeitraubende Aufnahmen zu vermeiden, stellte ich mir nach den Angaben von Steubing[1]) eine fluoreszierende Mattscheibe her, die sich während der ganzen Arbeit aufs vorteilhafteste bewährt hat. An dem massiven Unterbau des Spektrographen war eine kleine optische Bank angebracht worden (s. Harnack, Diss. Leipzig 1911). Auf dieser konnten die Linsen und das Absorptionsrohr bequem in den gewünschten Abständen befestigt werden.

Als Lichtquelle diente ein Cd-Funke, weil Cd im Ultravioletten außer mehreren kräftigen Linien ein verhältnismäßig kräftiges kontinuierliches Spektrum aufweist. Das Cd wurde von Kahlbaum in kleinen Stangen geliefert und in unveränderter Form in die Funkenstrecke eingesetzt. Als Transformator diente ein kleiner technischer Öltransformator für 15000 Volt. Der Kondensator ist ein Ölkondensator mit 13 Platten, die in der Größe 30 × 30 cm belegt waren und von denen anfänglich 6, später 3 benutzt wurden. Er ist im hiesigen Institut hergestellt worden. Als Stromquelle diente ein Generator, der seinerseits aus dem städtischen Netz gespeist wurde.

Die Druckerzeugung und Druckleitung.

Das CO_2 wurde in den handelsüblichen Bomben von der Kohlensäure A.-G. Engelsdorf bei Leipzig bezogen. Nach einer nochmaligen Reinigung des von der Gesellschaft mit besonderer Sorgfalt hergestellten CO_2, über die ausführlich berichtet werden wird, konnte es aus einer solchen Bombe unter ihrem Dampfdruck, der bei Zimmertemperatur etwa 58 bis 60 Atmosphären beträgt, entnommen werden. Es war aber unbedingt nötig, auch andere Drucke nach Belieben hervorrufen zu können. In der Druckleitung mußte also eine Apparatur zur Erhöhung des Druckes angebracht werden. Die üblichen Pumpen zur Erzeugung so hoher Drucke konnten nicht verwendet werden, da sie alle mit Öl- oder Wasserdruck arbeiten und hierbei eine Verunreinigung des CO_2 durch diese Substanzen nicht vermieden werden kann. Man entschied sich daher für eine Druckerzeugung durch Heizen des flüssigen CO_2. Die Bombe selbst zu heizen ist wegen allzu großer Explosionsgefahr ausgeschlossen. In die Druckleitung wurde deshalb ein Gefäß eingeschaltet, das durch einen elektrischen Ofen geheizt werden konnte. Dieses Gefäß ist ein Stahlrohr von 60 mm äußerem und 17 mm innerem Durchmesser und einer Länge von 50 cm. Um dieses Rohr ist Ni-Draht zwischen Asbest aufgewickelt. Dieser Ofen wurde mit 110 Volt städtischer Spannung geheizt und mit Stromstärken bis zu 25 Ampere, wodurch sich Drucke von maximal 382 kg/qcm erzielen lassen. Die verhältnismäßig starke Heizung erklärt sich aus dem Umstand, daß sich die geringe Weite der Druckleitungsröhren dadurch unangenehm bemerkbar machte, daß es unmöglich war, die ganze Leitung mit CO_2-Flüssigkeit gefüllt zu erhalten. Sowie aber irgendwo Gas auftritt, wirkt die Temperaturerhöhung wesentlich geringer zur Steigerung des Drucks als bei vollkommen verflüssigtem Leitungsinhalt.

Die Druckleitung von einem Apparat zum andern bestand aus Mannesmann-Rohr von 5 mm äußerem und 2,5 mm innerem Durchmesser. Von der Vorratsbombe führte die Leitung über ein Absperrventil zu einem Federmanometer der Fa. Schäffer & Budenberg, Magdeburg (s. Fig. 1). Dort war gleichzeitig ein Ablaßventil angebracht, durch das das CO_2 aus der Leitung herausgelassen werden konnte. Vom Manometer führte die Druckleitung von oben her zu dem eben beschriebenen Druckofen und von dort zum Absorptionsrohr. Vor und nach dem Druckofen war ein 120 cm bzw. 80 cm langes stärkeres Rohr von 10 mm äußerem und 3 mm innerem Durchmesser verwendet worden, da zu befürchten war, daß das dünnere die hohen Temperaturen des Druckofens, die sich durch die gute Wärmeleitung des Stahles weit verbreiteten, nicht aushalten könnte. Von Zeit zu Zeit wurde die ganze Leitung durch längeres Durchspülen mit CO_2 gereinigt.

Das Absorptionsrohr.

Am meisten Aufmerksamkeit mußte auf die Konstruktion eines geeigneten Absorptionsgefäßes verwendet werden, da für die vorliegenden Zwecke sich alle bisherigen Ausführungen als unbrauchbar erwiesen. Das Absorptionsgefäß, das das CO_2 aufnehmen sollte, mußte ohne optisch beeinflußt zu werden, imstande sein, Drucke bis zu 100 Atm. und gleichzeitig Tempe-

1) Steubing, Physik. Zeitschr. **26**, 329, 1925.

Digitized by Google

raturen bis zu 100° C auszuhalten, ohne undicht zu werden. Es sei hier gleich bemerkt, daß die endgültige Ausführung des Absorptionsrohres bequem Drucke bis zu 1000 kg/qcm bei Temperaturen bis 500° C verträgt.

Es war von vornherein klar, daß das Absorptionsgefäß nur ein Stahlzylinder von geeigneten Dimensionen sein konnte, der horizontal in den Lichtweg gelegt wird. Es blieben noch zwei Fragen zu lösen, die nach einem geeigneten dichten und lichtdurchlässigen Verschluß und die nach der Möglichkeit der Variation der Schichtdicke des absorbierenden Mediums, da natürlich nicht daran gedacht werden konnte, für jede Dicke eine neue Bombe herzustellen.

Die erste Schwierigkeit wurde nach den Erfahrungen im hiesigen Institut auf folgende Weise gelöst: in einem leicht konisch ausgebohrten Stahlzylinder, dessen Gestalt und Dimensionen aus Fig. 2 ersichtlich sind, wurde mit Schellacklösung ein ebenfalls konisches Stück geschliffener kristallisierter Quarz fest eingekittet.

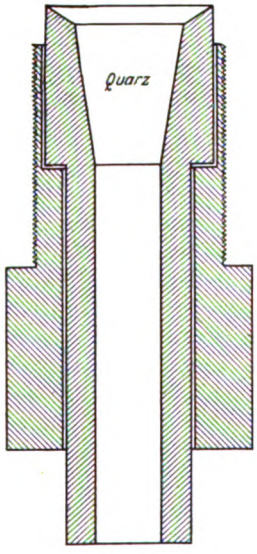


Fig. 2.

Dieselben Fenster wurden in allen Ausführungen des Absorptionsrohrs beibehalten, doch dürfte es sich empfehlen, für ähnliche Zwecke besser zylindrische Quarzstücke zu verwenden, da sie einmal, wie festgestellt werden konnte, Drucke unter 1000 kg/qcm bequem aushalten, und andererseits bei plötzlichen Druckänderungen nicht so leicht springen werden wie die konischen bei denen die Druckkräfte komplizierter verteilt sind. Im Laufe der Arbeit ist es zweimal passiert, daß der Quarz im Fenster ohne ersichtlichen Anlaß plötzlich einen inneren Sprung aufwies, so daß, obgleich alles dicht blieb, deutliche Anzeichen von muscheligem Bruch im Inneren gesehen werden konnten. Diese Stahlzylinder werden durch je eine Überfangmutter auf beiden Seiten auf das Rohr aufgepreßt. Die Dichtung wird bewirkt durch einen scharfen kreisrunden Stahlgrat am inneren Ende des Zylinders, der auf einen Ring weichen Eisens aufgedrückt wird. Das CO_2 wurde durch eine seitlich mitten auf der Rohrwand befindliche Öffnung zugeführt, in die ein Zwischenstück aus Stahl eingeschraubt werden konnte, das seinerseits mit dem Ende der Druckleitung verschraubt wurde. Die innere Weite dieser Einführung beträgt 4 mm. Die Dichtung erfolgte auch hier wie in allen andern Fällen auf die soeben beschriebene Weise.

Das erste Absorptionsrohr war entsprechend dem Absorptionsvermögen des gasförmigen CO_2 ein 120 cm langes Rohr aus Chromnickelstahl, das aus drei Stücken, die aneinandergeschraubt werden konnten, bestand. Während bei gasförmigem CO_2 durch eine 110 cm dicke Schicht noch keine wesentliche Absorption hervorgerufen wird, stellte sich bald heraus, daß für CO_2 in flüssigem Zustand die Länge von 14 cm des Mittelstückes viel zu groß ist. Da eine wesentlich kleinere Dimensionierung dieses Teiles wegen der hohen Beanspruchung durch den Druck unmöglich war, wurde die wirksame innere Länge dadurch verkleinert, daß man dazu überging, Zylinder aus kristallisiertem Quarz in das Absorptionsrohr einzulegen. Nachdem sich herausgestellt hatte, daß sich der vorhandene geschmolzene Quarz wegen seiner Absorption im Ultravioletten nicht eignete, wurden uns von Zeiss die gewünschten Stücke kristallisierten Quarzes in den verlangten Längen und mit einem Durchmesser von 12 mm geliefert, so daß sie sich mühelos in das Absorptionsrohr einschieben ließen.

Bald stellte sich jedoch heraus, daß das beschriebene Absorptionsrohr noch wesentliche Verbesserungen nötig hatte. Einmal erwies es sich als unbedingt nötig, an dem Absorptionsrohr eine Kühlung anzubringen, da man nur dann erwarten darf, wirklich flüssiges CO_2 im Absorptionsrohr zu haben, weil durch die lange Leitung in den engen Druckrohren das CO_2 kaum in das Absorptionsgefäß fließt. Man bekommt dort nur den gesättigten Dampf. Außerdem aber waren schon beim ersten Versuch mit höherer Temperatur beide Fenster (bei etwa 230° C) gesprungen, wohl infolge der verschiedenen Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten von Stahl und Quarz. Die Versuche ergaben schließlich ein Absorptionsrohr, dessen Längsschnitt in Fig. 3 dargestellt ist. In der Figur ist links das Rohr durch das aufgeschraubte Fenster geschlossen, rechts ist es offen. Das ganze Rohr ist aus einem

Digitized by Google

Stück Chromnickelstahl gedreht. Das zu untersuchende CO_2 befindet sich nur im mittleren Teil des Rohres, das im übrigen durch Quarzzylinder ausgefüllt ist. Dort befinden sich die Öffnungen, um das CO_2 einlassen zu können. Es sind deren zwei vorhanden, die um 90° gegeneinander gedreht sind, um stets den Anschluß an die Druckleitung bequem herstellen und im Bedarfsfalle das CO_2 direkt aus dem Rohre herauslassen zu können. Die nicht benutzte Öffnung kann durch einen einschraubbaren Stahlstempel verschlossen werden. Dieser mittlere Teil des Absorptionsrohres kann durch einen elektrischen Ofen geheizt werden. Der Ofen besteht aus Ni-Draht,

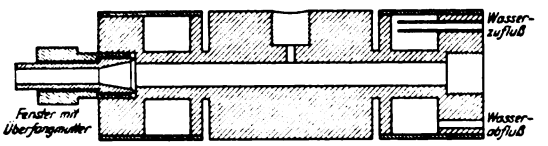


Fig. 3.

der zwischen Asbest auf einen Messingzylinder aufgewickelt ist, und konnte über das Absorptionsrohr geschoben werden. Die Heizung erfolgte durch die Akkumulatorenbatterie des Instituts. In der Außenwand des Absorptionsrohres befindet sich eine Vertiefung von 10 mm, in die von außen durch den Ofen hindurch und geschützt durch eine 75 mm lange Hülse aus Asbest ein Thermometer eingeführt werden kann. Die Innentemperaturen wurden empirisch ermittelt durch besondere Versuche, bei denen die Temperaturen an einem inneren und an dem Außenthermometer verglichen wurden. Durch zweckmäßig angebrachte Asbestscheiben wurde dafür gesorgt, daß der Zustand hierbei dem bei geschlossenem Absorptionsrohr möglichst nahe kam. Der mittlere Teil des Absorptionsrohres ist zur Wärmeisolation durch zwei tiefe Einschnitte von den Seitenteilen getrennt, in denen sich die Kühlung befindet, so daß die Fenster des Rohres stets auf niedriger Temperatur gehalten werden können. Die Kühlung erfolgt durch fließendes Wasser, das direkt aus der Leitung entnommen werden kann. Die Lage der beiderseitigen Zu- und Ableitung des Wassers ist in Fig. 3 angegeben.

Die Schichtdicke.

Besondere Schwierigkeiten bot die genaue Bestimmung der Schichtdicke, die nach Einschieben der Quarze dem CO_2 noch verblieb. Einmal ließ sich diese Länge deswegen nur ungenau bestimmen, weil sich nicht genau feststellen läßt, wie weit die Verschraubung der Fenster angezogen werden, und zweitens werden sich unter dem Einfluß des hohen Innendruckes die Dimensionen des Gefäßes wie der Quarze ändern. Ich kam deshalb auf den Gedanken, den Querschnitt des nach Einlegen der Quarze zurückbleibenden Restraumes durch Einschieben eines halbkreisförmigen Quarzes zu teilen. Dadurch wird natürlich das Spektrum in seiner ganzen Länge halbiert. Auf beide Teile des Spektrums wirkt der Teil des CO_2 absorbierend, der zwischen den einzelnen Quarzen über den ganzen Querschnitt verteilt ist. Dazu tritt aber im oberen Teil noch die Schicht, die sich über dem Halbquarz befindet, so daß sich aus dem Vergleich der beiden Hälften des Spektrums die Absorption für die Dicke des Halbquarzes unmittelbar ergibt (s. im Abschnitt Berechnung). Die Dicke des Halbquarzes aber läßt sich mit einer Mikrometerschraube ohne Mühe bestimmen.

In besonderen Versuchen mußte zunächst festgestellt werden, ob der Strahlengang so einzurichten war, daß sich eine scharfe Abbildung auf dem Spalt des Spektrographen ergab. Diese Untersuchung wurde auf einer gewöhnlichen optischen Bank ausgeführt, um auf diese Weise die Stellungen der Lichtquelle, der Linsen und des Absorptionsrohres genau zu ermitteln. Da sich mit nicht-parallelem Licht eine bessere Lichtausnützung ergab, wurde folgender Strahlengang gewählt: Die Vorderfläche des Halbquarzes wird (im Absorptionsrohr) an die Stelle gebracht, wo sich das von der ersten Linse erzeugte Bild des Funkens befindet (s. Fig. 4). Dort tritt dann, da der Halbquarz eine Dicke von 0,4 mm bis maximal 1,0 mm hat, die oben und unten verschiedene Absorption ungestört durch sich kreuzende Lichtstrahlen ein. Dieses „absorbierende Bild" wird durch die zweite Linse auf den Spalt des Spektro-

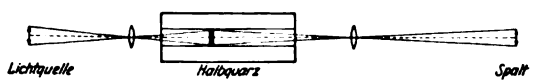


Fig. 4.

graphen scharf abgebildet. Da das ganze Linsensystem nicht achromatisch ist, erhielt ich die Trennung der beiden Hälften des entstehenden Spektrums nicht gleichzeitig für alle Wellenlängen vollkommen scharf, doch ließ sich mit Hilfe der Fluoreszenzplatte der dunkle Trennungsstrich durch leichte Korrektion an der Linsenstellung sehr einfach und schnell für einen genügend großen Wellenlängenbereich scharf einstellen. Kontrollaufnahmen bei leerem Rohr ergaben bei jedem Versuch den optischen Unterschied zwischen den beiden Teilen des Spektrums, der durch die Reflexion an dem Halbquarz oder eventuell durch ungenügende Zentrierung des Strahlenganges auftritt.

Digitized by Google

Zugleich bietet diese Methode den Vorteil, bis zu einem gewissen Grade von der Inkonstanz der Lichtquelle unabhängig zu werden, da die Absorption allein aus den beiden gleichzeitig aufgenommenen Teilen des Spektrums bestimmt wird. Ebenso fällt eine besondere Bestimmung des Reflexionsvermögens des Absorptionsgefäßes weg.

Die Intensitätsmarken.

Zur Auswertung der photographierten Spektren ist es notwendig, auf jeder Platte Intensitätsmarken anzubringen, mit deren Hilfe später die Schwärzungskurve der Platte bestimmt werden kann. In der vorliegenden Arbeit sollen die Absorptionskoeffizienten des CO_2 in Abhängigkeit von der Wellenlänge bestimmt werden. Es mußten also Intensitätsmarken für alle diese Wellenlängen aufgenommen werden.

Nach den von Chr. Winther[1]) angegebenen Verfahren wurden Drahtnetze verwendet, die in den Strahlengang an geeigneter Stelle eingeschoben werden und als neutralgraue Filter wirken, d. h. das Licht in allen Wellenlängen gleichmäßig schwächen. Aus feinstem Eisendrahtnetz von 0,4 mm Maschenweite, bei einer Drahtstärke von 0,145 mm, das über hölzerne Rahmen gespannt wurde, konnten zwei solche Filter hergestellt werden. Sie wurden nacheinander unmittelbar vor die erste Linie gestellt und ergaben zwei verschiedene Schwächungen, so daß sie sich gegenseitig selbst korrigierten, falls durch unvorhergesehene Umstände eines von beiden versagen sollte. Im Verlauf der sehr zahlreichen Aufnahmen hat sich jedoch herausgestellt, daß jedes einzelne den gestellten Anforderungen voll genügte.

Die Lichtschwächung, die durch die Netze hervorgerufen wird, wurde empirisch mit Hilfe einer Photometerbank und eines Lummer-Brodhunschen Photometers bestimmt. Da die Netze neutralgraue Filter darstellen, kann man weißes Licht zum Photometrieren verwenden. Die Berechtigung dieses Vorgehens, die schon dadurch bewiesen wird, daß beide Netze Schwärzungen ergaben, die untereinander in Übereinstimmung standen, wird nachträglich durch eine Spezialuntersuchung von Gr. Landsberg[2]) bestätigt. Es ergab sich durch zahlreiche Messungen eine Schwächung von 22,54% für das Drahtnetz I und von 37,03% für das Drahtnetz II. ($\log p_1 = -0{,}3530$, $\log p_2 = -0{,}5686$, falls $p = I/I_0$ das Verhältnis des durchgelassenen zum auffallenden Licht bezeichnet.)

1) Chr. Winther, Zeitschr. f. wiss. Phot. **22**, 125, 1923.

2) Gr. Landsberg, Zeitschr. f. Phys. **46**, 106, 1927.

Das Reinigen des Kohlendioxyds.

Wie bereits erwähnt, wurde das zu den Versuchen nötige CO_2 nicht selbst hergestellt, sondern von der angegebenen Firma bezogen. Trotz sehr sorgfältiger Herstellung war es jedoch unbedingt nötig, das CO_2 vor der Benutzung nochmals zu reinigen.

Während ich mich mit den Fragen der Reinigung des CO_2 beschäftigte, habe ich eine Beobachtung gemacht, die meines Wissens noch nicht allgemein bekannt ist: Öl löst sich in flüssigem CO_2. Zu den Vorversuchen wurde nämlich das CO_2 so benutzt, wie es aus dem Werke kam. Während nun die Flächen der Quarze im Absorptionsrohr sauber blieben, wenn gasförmiges CO_2 im Rohr gewesen war, zeigte sich stets (manchmal allerdings erst nach mehrmaliger Füllung, wegen der geringen Menge) ein leichter tröpfchenförmiger Beschlag, der zwar zu gering war, um chemisch untersucht werden zu können, sich aber durch Geruch und Flecken auf Papier als Mineralöl erkennen ließ. Ich konnte nun feststellen, daß der Beschlag immer erst dann auftrat, wenn das vorher flüssige CO_2 verdampfte, sei es, daß die Temperatur so weit gestiegen war, sei es, daß der Druck bei Zimmertemperatur vermindert wurde. Ich konnte sogar beobachten, daß sich beim langsamen Herauslassen des CO_2 Ränder von feinsten Tröpfchen an den Quarz ansetzten, als sich der Spiegel des flüssigen CO_2 unter lebhaften Kocherscheinungen von oben nach unten in dem Absorptionsrohr senkte. Wurde das CO_2 wieder verflüssigt, verschwand der Rand, um beim erneuten Verdampfen ebenso wie vorher wieder aufzutreten. Somit erscheint es als gesichert, daß in flüssigem CO_2 Öl normal oder kolloidal lösbar ist. Es steht auch damit in Einklang, daß beim technischen Betrieb in den zu zweien oder dreien hintereinandergeschalteten Ölabscheidern sich dort am meisten Öl abscheidet, wo das CO_2 zu warm ist, um flüssig zu sein.

Durch diese Beobachtungen und durch eine besondere chemische Untersuchung des Inhalts einer Bombe, die als wesentliche Verunreinigung Wasser, Öl und Spuren von Eisen (von den Wänden der ganz neuen Bombe) aufwies, hatte sich ergeben, daß das CO_2 in diesem Zustand zu Absorptionsbestimmungen keinesfalls verwendet werden konnte.

Lange Versuche ergaben schließlich folgendes Reinigungsverfahren. Das CO_2 wurde in einer neuen Eigentumsbombe des Instituts bezogen, und durch eine zweite kleinere Bombe hindurchgeblasen, die ebenso wie ein technischer Ölabscheider eingerichtet worden war. Ihr Verschlußkopf hatte zwei Ventile. Das eintretende Gas wurde in einem engen Rohr bis etwa zur

Digitized by Google

halben Höhe der Bombe geleitet und verbreitete sich dann im ganzen Volumen, wobei die vorhandenen Verunreinigungen, da ja das CO_2 gasförmig war, abgeschleudert werden mußten. Durch die zweite Öffnung am Kopf wurde das Gas in eine dritte Bombe von 3 l Inhalt geleitet, die unter der Wasserleitung gekühlt wurde, so daß sich in ihr das CO_2 wieder verflüssigte. Diese Bombe war vor ihrer Benutzung mehrere Male sorgfältig mit Alkohol und Äther gereinigt und danach mehrere Male mit CO_2 gefüllt worden, ehe eine neue Füllung für den Versuch benutzt wurde. Durch diese Destillation des CO_2 habe ich stets so reines CO_2 erhalten, daß im Absorptionsrohr ebenso wie in den Kontrollaufnahmen des Spektrums nach oft zehnstündiger Versuchsdauer ohne CO_2 keine mit der beobachteten vergleichbare Absorption auftrat.

Die dritte Bombe besaß ebenfalls zwei Ventile am Kopf, von denen eines an ein Rohrende angeschlossen war, das bis dicht über den Boden der Bombe reichte. Dadurch ist es möglich, ohne die Bombe umkehren zu müssen, sowohl CO_2-Dampf, wie CO_2-Schnee aus der Bombe zu entnehmen. Öffnet man nämlich das mit dem Rohrende verbundene Ventil, so drückt der CO_2-Dampf die darunter befindliche Flüssigkeit durch dieses Rohr heraus, ebenso wie in den bekannten Sodawasserflaschen. Öffnet man aber das andere Ventil, so entweicht einfach der oben lagernde Dampf. Diese Vorrichtung dürfte sich über den hier vorliegenden Zweck hinaus in allen Fällen empfehlen, wo CO_2-Schnee oder flüssiges CO_2 aus einer Bombe entnommen werden soll, da hierdurch das lästige Umkehren der Bomben vermieden wird, bei dem außerdem die Gefahr besteht, daß etwa vorhandene Verunreinigungen, die sich abgesetzt haben oder obenauf schwimmen, von neuem mit dem CO_2 vermischt werden.

Nach vollendeter Destillation wurde die kleine Bombe mit dem Ventil, aus dem flüssiges CO_2 austritt, am Anfang der Druckleitung angeschraubt.

Der Gang der Versuche.

Eine Serie von Versuchen verlief im allgemeinen in folgender Weise. Nach der genauen optischen Einstellung mit Hilfe der Fluoreszenzplatte und nachdem der Funken sich mindestens eine Viertelstunde lang eingebrannt hatte, wurden zunächst nacheinander vier Aufnahmen ohne CO_2 ausgeführt. Die erste bei unveränderter Lichtstärke, die zweite und dritte mit dazwischen geschobenem I. bzw. II. Drahtnetz, die letzte endlich ebenso wie die erste ohne Drahtnetz als Kontrollaufnahme, um die Änderung der Intensität des Funkens feststellen zu können. Diese Reihe von Aufnahmen gibt erstens die Möglichkeit, die Schwärzungskurve der benutzten photographischen Platten zu berechnen und zweitens die Korrektion, die anzubringen ist, um den optischen Unterschied der beiden Teile des Spektrums zu eliminieren. Die Aufnahmen dauerten vier oder fünf Minuten und wurden bei einer Spaltbreite von 0,03 mm ausgeführt. Diese Verhältnisse waren so gewählt, daß bei möglichst kleiner Spaltbreite die letzten ultravioletten Linien in dem Teile des Spektrums, der durch die Absorption geschwächt war, mit genügender Stärke hervortraten, ohne daß die Schwärzungen im langwelligeren Bereich zu intensiv wurden, um gemessen werden zu können. Nach diesen vorbereitenden Aufnahmen wurde das CO_2 in die Leitung und das Absorptionsrohr eingelassen. Nach mehrmaligem Durchspülen mit CO_2, um die Luft aus der Leitung zu entfernen, wurde das Ablaßventil fest zugeschraubt und die Kühlung des Absorptionsrohres in Betrieb gesetzt, um das CO_2 dort zu kondensieren. Nach frühestens $2^1/_2$ Stunden wurde die Zuleitung zur Bombe verschlossen und eine erste Aufnahme gemacht mit CO_2 bei einer Temperatur, die um einige Grad niedriger als die Zimmertemperatur war, und unter dem Druck, der sich selbständig ergeben hatte. Hierauf wurde meist zuerst die Druckheizung eingeschaltet und einige Aufnahmen bei unveränderter Temperatur und höherem Druck vorgenommen. Später wurde auch die Heizung des Absorptionsrohres eingeschaltet, um nach Erreichung des stationären Gleichgewichtes zwischen Heizung und Kühlung, was meistens eine Stunde dauerte, weitere Aufnahmen bei höheren Temperaturen ausführen zu können.

Hierbei konnte der Druck entweder konstant gehalten oder durch stärkere Druckheizung weiter erhöht werden. Da sich auf diese Weise Druck und Temperatur des untersuchten Gases unabhängig voneinander wählen ließ (die etwaige Druckerhöhung durch Heizung des Absorptionsrohres kommt wegen der geringen Menge des darin enthaltenen CO_2 praktisch nicht in Frage), war es möglich, jeden Punkt des Zustandsdiagramms des CO_2 oberhalb einer gewissen unteren Grenze für Druck und Temperatur zu erreichen. Am interessantesten waren aber die Erscheinungen in der Nähe des kritischen Punktes, deshalb wurde darauf verzichtet, höhere Drucke als 100 kg/qcm und höhere Innentemperaturen als 50^0 C herzustellen. Die Ablesung ist bis auf 1/10 kg/qcm und 1/10 Grad genau. Diese Genauigkeit erwies sich in Anbetracht der großen Fehler, die durch die photographischen Platten und deren Auswertung verursacht werden als vollkommen hinreichend.

Digitized by Google

Nach Beendigung einer jeden Versuchsreihe wurde meist noch eine Aufnahme gemacht, nachdem das CO_2 schon aus der Leitung herausgelassen worden war, um zu kontrollieren, ob sich nichts geändert habe an der Einstellung, sei es optisch durch Verschiebung der Linsen, sei es durch leichte Verunreinigungen des Absorptionsrohres. Wie schon erwähnt, war diese Änderung nie mit der durch das CO_2 hervorgerufenen Lichtabsorption auch nur annähernd vergleichbar.

Die Auswertung der photographischen Platten.

Zu den Aufnahmen wurden Hauff Ultra-Rapid-Platten verwendet. Sie wurden mit Methol-Hydrochinon bis zu schwacher Schleierung der unbelichteten Teile entwickelt und in saurem Fixierbad ausfixiert. Hierbei ergaben sich die zu beobachtenden Schwärzungen ungefähr in der Nähe der durch das zweite Drahtnetz hervorgerufenen, so daß meistens eine Interpolation selten eine Extrapolation der Schwärzungskurve erforderlich war. Da die Genauigkeit aller solcher Messungen recht gering ist, wurde Wert darauf gelegt, die Genauigkeit durch zahlreiche Aufnahmen zu erhöhen. Hiermit fiel aber die Möglichkeit ein Hartmannsches Photometer zum Bestimmen der Schwärzungen zu benutzen, vollkommen weg, und da ein geeignetes Koch-Goossches Registrierphotometer nicht zur Verfügung stand, wurden die Platten an die Physikalisch-Technische Reichsanstalt zum Photometrieren eingeschickt. Der dortige Apparat ist ein Photometer mit dem Übersetzungsverhältnis 1:1 zwischen auszuphotometrierender und Registrierplatte. Er ist speziell zum Registrieren von Absorptionsspektren konstruiert worden[1]). Außer der sich ergebenden Kurve der Schwärzungsverteilung wurde auf jeder Platte noch die Schwärzung einer unverändert montiert gebliebenen Schwärzungsplatte als Kontrolle registriert, um die Möglichkeit zu haben, verschiedene Registrierplatten miteinander zu vergleichen.

Es handelt sich zunächst nun darum, die Ausschläge auf den Registrierplatten, d. h. die Abstände der Punkte der Kurve der Schwärzungsverteilung von der Nullinie an möglichst zahlreichen Stellen auszumessen. Herr Prof. Weigert machte mir den Vorschlag, von den Registrierplatten Blaupausen auf Millimeterpapier herzustellen, auf denen diese Abstände unmittelbar abgelesen werden konnten. Da damals kein fertiges Papier im Handel zu haben war, stellte ich mir nach bekanntem Verfahren[2]) solches Papier her, mit dem sich ohne große Mühe die gewünschten Abzüge herstellen lassen. Eine Abbildung davon befindet sich in Weigert, Optische Methoden der Chemie, Tafel VIII, Fig. 24, Lpz. 1927. Das Verfahren empfiehlt sich in allen Fällen, wo auf eine allzu genaue Ausmessung kein besonderer Wert gelegt zu werden braucht und besonders dann, wenn die Kurve gleichmäßig verläuft, so daß sie nicht zu fein wird, wie es beim plötzlichen Ausschlag an einer Spektrallinie immer der Fall zu sein pflegt. In den hier vorliegenden Fällen jedoch zeigte sich, daß wesentliche Feinheiten der Kurve durch dieses Verfahren verloren gingen, und ich wählte deshalb eine andere Methode, die alle Genauigkeitsanforderungen in weitgehendstem Maße befriedigt.

Die Platten werden in einem senkrecht festmontierten Rahmen eingeschoben, in dem sie sich seitlich verschieben lassen und die fraglichen Abstände mit einem davor ebenfalls festmontierten Kathetometer ausgemessen. Auf diese Weise konnte ich die Platten genauer messen, als es bis jetzt geschehen zu sein scheint. Es ergab sich, daß die Abstände zwischen der Nullinie und den einzelnen Zacken, welche letztere schon bei schwacher Vergrößerung keine scharfe Spitze zeigen — der helle Fleck geht allmählich in die dunkle Schwärzung über — sich mit einer Genauigkeit von 0,04 mm bestimmen lassen. Aus dem Vergleich zweier unmittelbar nacheinander ausgeführten Registrierungen desselben Spektrums, bei dem an der Montierung der Spektralplatte nichts geändert worden war, geht hervor, daß die mittlere Genauigkeit des Registrierphotometers auch in diesen Grenzen liegt. In sehr ungünstigen Fällen scheint die Genauigkeit des Apparates allerdings noch geringer zu sein. Doch dürfte sie wohl für die weitaus meisten Verwendungen des Koch-Goosschen Registrierphotometers vollauf genügen[1]).

Berechnung.

Die gemessenen Abstände l wurden nach folgenden Formeln zur Berechnung der Schwärzungskurve und der Absorptionskoeffizienten umgerechnet:

Bezeichnet man mit I_0 die Intensität des auf die Platte auffallenden Lichtes, mit I die des durchgegangenen, so ist die Schwärzung S der betreffenden Stelle definiert durch

$$S = \log \frac{I_0}{I} = \log I_0 - \log I .$$

1) Goos, Physik. Zeitschr. **22**, 648. 1921.

2) Eder, Handbuch d. Photographie, 4. Teil, 239, Halle 1900.

1) Zudem ist der Apparat der Phys.-Techn. Reichsanstalt, der durch einen andern ersetzt werden soll, eine ältere Konstruktion und vielleicht durch die Neukonstruktionen von H. Goos und der Fa. Zeiss bereits überholt.

Digitized by Google

I ist nun proportional zu dem Ausschlag l des Einfadenelektrometers im Registrierphotometer. Zum Vergleich mehrerer Registrierplatten muß noch dividiert werden durch den Ausschlag L einer bestimmten Stelle der Kontrollkurve (siehe im vorangehenden Abschnitt). Bezeichnet man den Quotienten $\frac{l}{L}$ mit l' und $\log l'$ mit $(-s)$, so erhält man für die Schwärzung den Ausdruck:

$$S = A + Bs, \qquad (1)$$

wobei A und B Konstanten bedeuten, die in den folgenden Rechnungen durch Subtraktion und nachfolgende Division eliminiert werden.

Im folgenden soll der an S bzw. s angehängte Index die Nummer des betreffenden Spektrums auf der Platte bedeuten, so daß sich s_1, s_2, s_3, s_4 stets auf die vier ersten Aufnahmen ohne CO_2 bezieht. Einmal gestrichene Größen sollen sich auf den oberen Teil des Spektrums, doppelt gestrichene auf den unteren Teil beziehen, bei dem gegebenenfalls die Absorption in Erscheinung tritt. Bei konstanter Belichtungszeit ist, solange man sich im geradlinigen Teil der Schwärzungskurve befindet, die photochemisch durch die Lichtintensität i hervorgerufene Schwärzung bestimmt durch die Gleichung

$$S = b \log i + c.$$

Bedeutet p_1, p_2 die durch das erste bzw. zweite Drahtnetz verursachte Lichtschwächung (s. im Abschnitt die Intensitätsmarken) und $p_3 = \frac{p_2}{p_1}$ deren Verhältnis, so ergibt sich also für die vier ersten Spektren jeder Platte:

$$\begin{aligned} S_1' &= b \log i' + c; & S_1'' &= b \log i'' + c \\ S_2' &= b \log p_1 i' + c; & S_2'' &= b \log p_1 i'' + c \\ S_3' &= b \log p_2 i' + c; & S_3'' &= b \log p_2 i'' + c \\ S_4' &= b \log i' + c; & S_4'' &= b \log i'' + c. \end{aligned}$$

Von diesen Größen sind durch Registrierungen bekannt: S_1', S_1'', S_2', S_3', S_4'. Unter Berücksichtigung des Ausdruckes (1) für die Schwärzung ergibt sich somit:

$$a = \frac{b}{B} = \frac{S_2' - S_1'}{\log p_1} = \frac{S_2' - S_4'}{\log p_1} = \frac{S_3' - S_1'}{\log p_2} = \frac{S_3' - S_4'}{\log p_2} = \frac{S_3' - S_2'}{\log p_3}.$$

Diese fünf Größen werden berechnet und durch Mittelwertbildung die Größe a bestimmt. Mit deren Hilfe kann man jetzt das Verhältnis i'/i'', das den optischen Unterschied zwischen den beiden Teilen des Spektrums angibt, bestimmen aus der Formel:

$$\log \frac{i'}{i''} = \frac{B(s_1' - s_1'')}{a \cdot B} = \frac{\delta}{a},$$

worin δ eine Abkürzung für $s_1' - s_1''$ bedeutet. Nach diesen Berechnungen ist es möglich, die durch das CO_2 an dieser gemessenen Stelle hervorgerufene Lichtschwächung in einem beliebigen Spektrum derselben Platte zu berechnen. Hier gilt bei analoger Bezeichnung:

$$s_n' = b \log i' + c; \quad s_n'' = b \log x i'' + c$$

somit

$$y = \log \frac{x i''}{i'} = \frac{s_n'' - s_n' - \delta}{a}. \qquad (2)$$

Zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten soll das Lambertsche Absorptionsgesetz in der praktisch bequemeren Form von Bunsen und Roscoe verwendet werden, d. h. es werden die Bunsenschen oder dekadische Absorptionskoeffizienten α aus der Formel berechnet:

$$J = J_0 \cdot 10^{-\alpha \varrho d},$$

in der ϱ die Dichte und d die Schichtdicke der absorbierenden Substanz bezeichnet. Im vorliegenden Fall setzt sich die Schichtdicke aus zwei Teilen zusammen (s. im Abschnitt: die Schichtdicke). Eine Dicke d' rührt her von dem freien Raum zwischen den einzelnen Quarzen, der ja, da sie nur lose ineinander liegen, niemals zu Null werden kann und wirkt auf das gesamte Spektrum während die andere Dicke d, die von dem Raum über dem Halbquarz von der Dicke d herrührt, im Gegensatz dazu nur auf einem Teil des Spektrums absorbierend einwirkt, da das CO_2 im anderen Teil durch den Halbquarz ausgefüllt ist.

Für den oberen Teil des Spektrums gilt also:

$$J' = J_0 \cdot 10^{-\alpha \varrho d'},$$

für den unteren

$$J'' = J_0 \cdot 10^{-\alpha \varrho (d' + d)}.$$

Man findet somit für das Verhältnis der beiden resultierenden Intensitäten:

$$\frac{J''}{J'} = 10^{-\alpha \varrho d}. \qquad (3)$$

Da I_0 die Intensität des einfallenden, nicht die des auffallenden Lichtes bedeutet, ist also stillschweigend angenommen, daß die Reflexion durch das CO_2 in beiden Teilen des Spektrums dieselbe ist, eine Annahme, die bei dem jedenfalls sehr geringen Reflexionsvermögen durchaus gerechtfertigt erscheint.

Ein Vergleich der Formeln (2) und (3) ergibt endlich

$$y = -\alpha \varrho d$$

oder

$$\alpha = -\frac{y}{\varrho d}. \qquad (4)$$

Auf diese Weise wurden die Absorptionskoeffizienten α für 35 Spektren auf 12 Platten für je 17 verschiedene Wellenlängen berechnet.

Digitized by Google

Die Ergebnisse.

Allgemeines Verhalten.

Die einzige Zahlenangabe über die Absorption ultravioletten Lichtes durch CO_2 findet sich in der zitierten Arbeit von Kreussler. Sie bezieht sich auf gasförmiges CO_2 von Atmosphärendruck und gibt auf das hier verwendete Absorptionsgesetz umgerechnet folgende drei Werte für Wellenlängen im äußersten Ultraviolett:

$\lambda(\mu\mu)$	a
186	0,00249
193	0,000930
200	0,000343

Meine Untersuchung reicht nur bis zu einer kürzesten Wellenlänge von 2195 Å.E. Doch stehen die von Kreussler gefundenen a-Werte in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß selbst bei einem Druck von 60 Atm. und einer Schichtdicke von 110 cm keine Absorption zu bemerken war, solange das CO_2 gasförmig blieb.

Sobald hingegen das CO_2 flüssig wird, absorbiert eine Schicht von 2 mm das ultraviolette Licht fast vollkommen, so daß sich beim Übergang vom flüssigen zum gasförmigen Aggregatzustand ein Sprung des Absorptionskoeffizienten ergibt, der bestimmt mehr als das 1000fache beträgt. In Übereinstimmung damit ergaben sich aus den Berechnungen Absorptionskoeffizienten zwischen rund 5,0 und 14,0. Dieser Sprung des Absorptionskoeffizienten tritt sowohl dann ein, wenn gasförmiges CO_2 flüssig, wie wenn flüssiges gasförmig wird. Es ergibt sich aber weiter die bemerkenswerte Tatsache, daß die für den flüssigen Zustand charakteristische starke Absorption auch oberhalb des kritischen Punktes ($t = 31{,}3^0$ C, $P = 72{,}9$ kg/qcm), genauer des kritischen Druckes, erhalten bleibt. Befindet sich das CO_2 in flüssigem Zustand unterhalb des kritischen Druckes und der kritischen Temperatur, so zeigt es die erwähnte starke Absorption im Ultravioletten, und diese bleibt erhalten, wenn das CO_2 durch bloße Steigerung des Druckes in den überkritischen Zustand übergeführt wird. Sie ist bei konstanter Temperatur von $14{,}6^0$ C bei einem Druck von 60,3 kg/qcm von derselben Größenordnung wie bei einem Druck von 94 kg/qcm. Steigt jedoch die Temperatur des CO_2 in überkritischem Zustand über die kritische Temperatur, so verschwindet die Absorption vollständig bei allen Drucken zwischen dem kritischen und etwa 100 kg/qcm.

Die Aufnahmen, bei denen der Sprung des Absorptionskoeffizienten oberhalb des kritischen Punktes festgestellt wurde, waren (wegen der leichteren Ausführung) in der Weise verlaufen, daß nach erfolgter Kondensation im Absorptionsrohr bei konstanter niedriger Temperatur der Druck erhöht und hierauf bei konstantem hohen

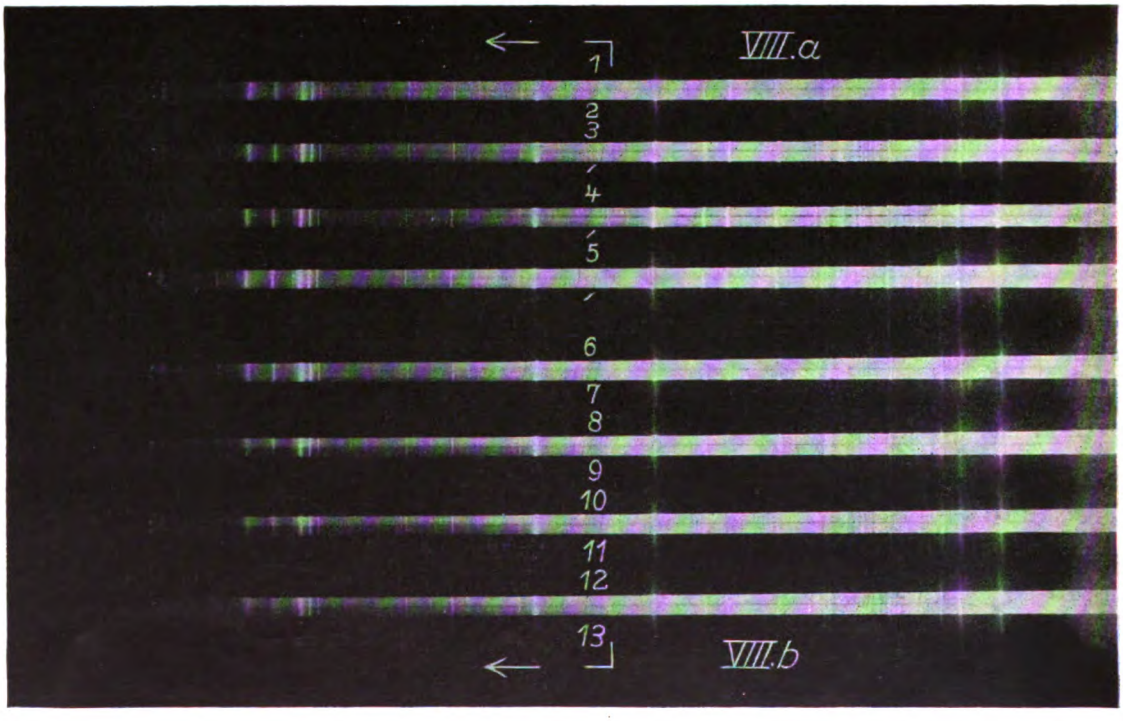


Fig. 5.

Digitized by Google

Druck die Temperatur langsam gesteigert wurde, wobei nach Überschreiten der kritischen Temperatur die vorher vorhandene starke Absorption vollständig verschwand. Um jedoch ganz sicher zu gehen, schien es wünschenswert, denselben Weg auch rückwärts zu durchlaufen. CO_2, das bei überkritischem Druck und überkritischer Temperatur keine Absorption zeigen dürfte, mußte durch Abkühlung bei konstantem Druck in einem Zustand übergeführt werden, bei welchem Absorption auftritt. Dieser Versuch ergab völlig einwandfrei das erwartete Resultat.

Die beschriebenen Erscheinungen sieht man auf Fig. 5, die die Reproduktion der ersten Platte einer Aufnahmeserie zeigt. Die Dicke des verwendeten Halbquarzes beträgt 0,861 mm. Der durchgehende Spalt war etwa 0,25 mm dick. Die vier ersten Spektren sind zur Ermittlung der Schwärzungskurve ohne CO_2 aufgenommen, wie vorher beschrieben. Die beiden Teile des Spektrums zeigen keinen Unterschied. Ihre Trennungslinie ist als feine dunkle Linie zu erkennen. Bei der fünften Aufnahme war das Absorptionsrohr mit gasförmigem CO_2 bei 64,8 kg/qcm Druck gefüllt. Sie zeigt keinerlei Veränderung gegenüber den vorhergehenden Aufnahmen. Im 6., 7. und 8. Spektrum zeigt sich im kurzwelligen Teil deutlich der Unterschied zwischen dem oberen und unteren Teil des Spektrums, der durch die Absorption verursacht wird. Das CO_2 hat hier einen Druck von 81,9 kg/qcm bei einer Temperatur von $15{,}5^0$ C bzw. 82,2 kg/qcm bei $t = 21{,}5^0$C und 82,1 kg/qcm bei $t = 25{,}8^0$ C. Von dieser Platte wurden von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt 13 Registrierungen in den aufgeschriebenen Teilen und Grenzen hergestellt.

Einen Überblick über das Auftreten bzw. Fehlen der starken Absorption bei den verschiedenen Zuständen des CO_2 gibt ein P-T-Diagramm, in das alle Spektralaufnahmen, die im Verlauf der Arbeit hergestellt wurden, unter diesem Gesichtspunkt eingetragen worden sind (Diagramm I).

Aus den erhaltenen Aufnahmen läßt sich nicht schließen, daß der Sprung des Absorptionskoeffizienten im überkritischen Zustand ebenso groß ist wie beim Übergang von der flüssigen in die gasförmige Phase. Das Absorptionsvermögen des CO_2 braucht also keinen diskontinuierlichen Sprung im überkritischen Zustande aufzuweisen. Es ist wohl vernünftiger anzunehmen, daß es von einer gewissen Temperatur an einen zwar kontinuierlichen, aber sehr steilen Abfall zeigt. Es ist ferner zu bedenken, daß bei einem Verhältnis wie im vorliegenden Fall, wo die Absorption durch die Flüssigkeit so sehr viel größer ist, als durch das Gas von gleichem Druck, der Nachweis einer Absorption ultravioletten Lichtes im überkritischen Zustand ein weitaus empfindlicheres Mittel ist, um Veränderungen in den Gasmolekeln festzustellen, als die allgemein beobachtbaren Dichteschwankungen und Opaleszenzerscheinungen.

Es bietet sich demnach folgende Möglichkeit einer Erklärung der beobachteten Erscheinungen. Der Unterschied der Absorption durch das flüssige und durch das gasförmige CO_2 kann nur durch irgendeine innere Umgestaltung der Moleküle oder deren Komplexe erklärt werden. Beim normalen Verdampfen wird sich die eine Molekülart in die andere verwandeln. In der Fig. 6, die ein

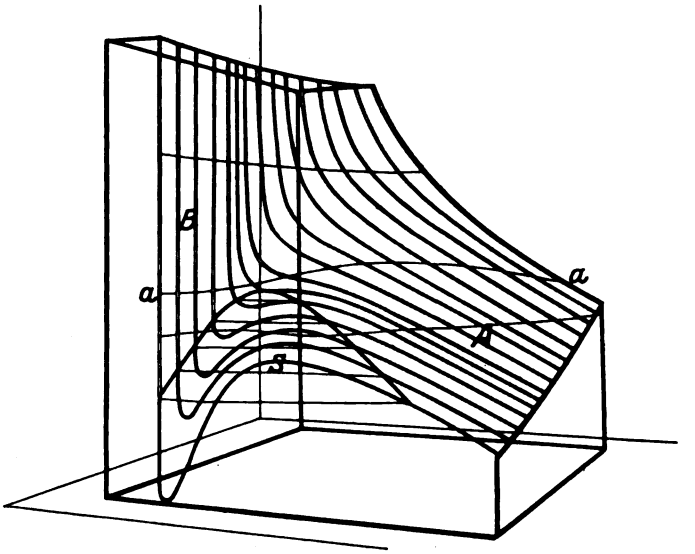


Fig. 6.

Modell der Isothermen des CO_2 darstellt, wären also im gasförmigen Zustand — rechts von dem deutlich hervortretendem Sättigungsgebiet S — Moleküle vorhanden, die kein ultraviolettes Licht absorbieren. Beim Übergang in den flüssigen Zustand — links vom Sättigungsgebiet S — hätten sich die Moleküle so geändert, daß sie jetzt imstande sind, ultraviolettes Licht kräftig zu absorbieren. Beim Heizen von gasförmigen CO_2 tritt selbstverständlich keine Absorption ein, wie auch die Versuche zur Genüge gezeigt haben (s. Diagramm I). Man erhält also auf diese Weise im Gebiet A des überkritischen Zustandes Moleküle der ersten Art. Weiter haben die Versuche folgendes ergeben: Wird der Druck von flüssigem CO_2 bei unterkritischen Temperaturen über den kritischen erhöht, so bleibt die Absorption bestehen und man erhält im Gebiete B des überkritischen Zustandes Moleküle der zweiten Art (s. Diagramm I). Zwischen den Gebieten A und B muß somit ein Übergang der Moleküle erster Art in die der zweiten Art stattfinden, und zwar, wie sich ergeben hat, in einem verhältnismäßig

Digitized by Google

kleinen Bereich von T. Es ist anzunehmen, daß dieser Übergang dort stattfinden wird, wo die Zustandsfläche an sich schon ein besonderes Verhalten zeigt, d. h. in den Wendepunkten der überkritischen Isothermen bzw. Isobaren. Die Kurve aa in Fig. 6 zeigt, daß bei isobarer Temperaturerhöhung von CO_2 aus dem Gebiete B not-

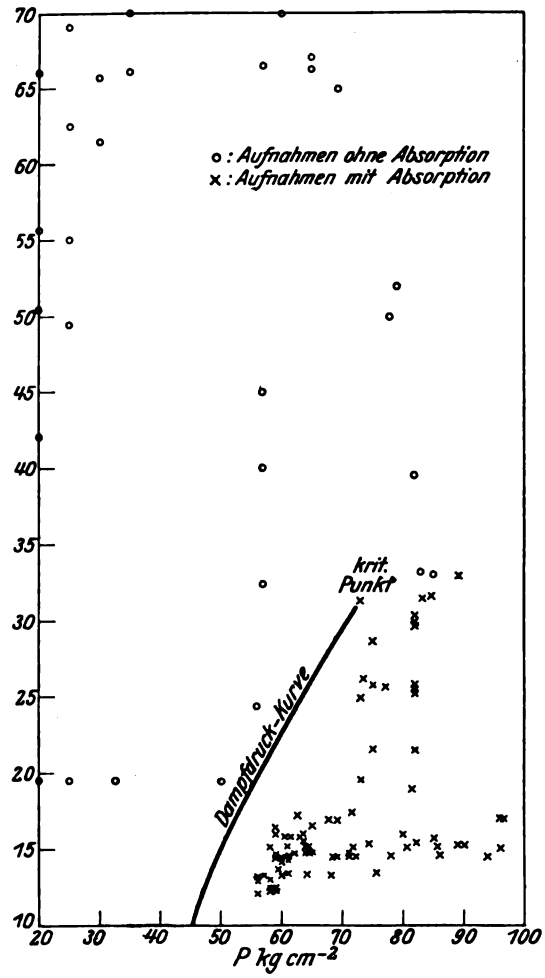


Diagramm I.

wendigerweise eine Isotherme in ihrem Wendepunkt überschritten wird. Es wird also anzunehmen sein, daß bei dieser Temperatur die zweite Molekülart in die erste übergeht und umgekehrt. Aus dem bekannten Verlauf der Isobaren des CO_2[1]) geht weiter hervor, daß die eben erwähnte Temperatur nur wenig über der kritischen Temperatur liegt und mit wachsendem Druck langsam zunimmt. Wie eine genauere Betrachtung des Diagramms I zeigt, wird also die Annahme, daß der Übergang in den Wendepunkten stattfindet, durch die Versuche bestätigt.

Die Ergebnisse der Versuche lassen sich also dahin zusammenfassen:

Es existieren zwei verschiedene Molekülarten des CO_2, die sich durch ihre Absorption im Ultravioletten deutlich unterscheiden. Die für die flüssige Phase charakteristischen Moleküle absorbieren ultraviolettes Licht im Gegensatz zu den Molekülen der gasförmigen Phase. Beide Molekülarten existieren auch im überkritischen Zustand und gehen in dem Gebiet, wo die überkritischen Isothermen und Isobaren ihre Wendepunkte haben, ineinander über.

Hieraus würde der Schluß zu ziehen sein, daß der Übergang zwischen den beiden Molekülarten sich in einem um so größeren P-T-Intervall vollzieht, je mehr man sich dem Zustand des idealen Gases nähert.

Die Absorptionskoeffizienten.

Zur Berechnung der Absorptionskoeffizienten wurden von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt 138 Registrierungen hergestellt. In der Tabelle I sind die Aufnahmen zusammengestellt,

Tabelle I.

t ° C	P kg/qcm	ϱ	d mm
14,5	60,2	0,836	0,630
14,5	60,3	0,837	0,426
14,5	69,3	0,857	0,522
14,5	94,0	0,893	0,426
14,6	71,2	0,860	0,522
14,6	71,8	0,861	0,522
14,6	78,0	0,872	0,630
14,6	85,8	0,882	0,426
14,7	72,2	0,861	0,522
14,8	63,9	0,843	0,861
14,8	64,6	0,843	0,630
14,8	71,9	0,859	0,861
15,2	80,5	0,870	0,630
15,4	74,4	0,859	0,630
15,5	81,9	0,870	0,861
17,5	71,5	0,835	0,522
19,0	81,3	0,842	0,630
19,6	73,0	0,820	0,522
21,5	81,8	0,820	0,630
21,5	82,2	0,821	0,861
21,6	75,2	0,805	0,861
25,1	72,9	0,725	0,522
25,3	81,8	0,769	0,630
25,5	82,2	0,768	0,630
25,7	76,9	0,741	0,861
25,8	82,1	0,764	0,861
26,2	73,3	0,712	0,426
29,8	82,2	0,720	0,861
29,9	82,2	0,720	0,861
30,4	82,1	0,715	0,630
30,6	82,9	0,709	0,861
30,7	83,6	0,710	0,861
33,0	84,8	0,698	0,861

1) Jellinek, Lehrbuch d. phys. Chemie **1**, 441, Fig. 113, Stuttgart 1914.

Digitized by Google

deren dekadische Absorptionskoeffizienten α bezogen auf 1 cm CO_2 auf die angegebene Weise für 17 verschiedene Wellenlängen zwischen den Grenzen $\lambda = 2553{,}27$ Å.E. und $\lambda = 2194{,}71$ Å.E. berechnet werden konnten. Die Schichtdicke d ist in mm gemessen. Die Dichten ϱ bezogen auf die von Wasser bei 4^0 C und Atmosphärendruck als Einheit wurden nach den Tabellen von Amagat[1]) berechnet. Die Wellenlängen sind dem Atlas von Eder und Valenta[2]) entnommen. Die Linie 2288,12 Å.E. zeigt in allen Aufnahmen Selbstumkehr.

Von den berechneten Absorptionskoeffizienten wurden die Mittelwerte für jede Wellenlänge gebildet. Sie sind in der Tabelle II angegeben. Um einen Überblick über die erreichte Genauigkeit zu erhalten, wurden außerdem die mittleren Fehler berechnet, die in der dritten Spalte in Prozenten aufgeführt sind. Die Fehler sind trotz der durch die photographischen Platten bedingten Ungenauigkeit etwas zu groß. Dies rührt wahrscheinlich daher, daß bei den äußerst geringen Schichtdicken ein durch eine leichte Unebenheit in der Röhre verursachtes Schiefliegen eines eingeschobenen Quarzes oder ein nicht genau senkrechtes Einschrauben der Fenster des Absorptionsrohres schon sehr bemerkbare Unterschiede in der Schichtdicke und damit in der Absorption hervorrufen kann.

Tabelle II.

λ	α	ε Proz.
2552,27	7,4	8,1
2499,92	7,8	10,2
2488,05	8,0	10,0
2478,67	7,2	9,7
2436	7,9	11,4
2427	6,8	11,0
2425	5,3	11,3
2350	4,7	10,6
2329,28	9,8	11,2
2306,72	12,0	10,8
2288,12	11,6	8,6
2288,12	12,4	8,0
2265,04	14,2	9,2
2294	8,8	10,2
2239,94	12,8	7,8
2224	13,7	10,9
2194,71	14,1	7,1

In der Tabelle III sind die α-Werte von zwei Spektren vereinigt, bei denen die Absorption sehr gering war. Die errechneten Werte dürften zum größten Teil innerhalb des Fehlers der Methode liegen und sind daher nicht reell. Bei der ersten Aufnahme war das CO_2 trotz Kühlung im Absorptionsrohr nicht flüssig geworden, bei der zweiten Aufnahme ist der Sprung des Absorptionskoeffizienten eingetreten. Die Absorption, die in der vorhergehenden Aufnahme bei $30{,}7^0$ C und 83,6 kg/qcm $\varrho = 0{,}710$, $d = 0{,}861$ mm noch normale Werte der Absorptionskoeffizienten ergibt, ist hier bei $t = 33{,}0^0$ und $p = 84{,}8$ kg/qcm, $\varrho = 0{,}698$ bereits nicht mehr meßbar.

Tabelle III.

λ	I.	II.
2552,27	+ 1,0	— 0,5
2499,92	+ 0,5	— 0,2
2488,05	+ 0,4	— 0,9
2478,67	— 1,5	— 0,8
2436	+ 0,6	— 1,2
2427	+ 1,8	+ 0,6
2425	+ 1,0	+ 0,3
2350	+ 1,3	+ 1,2
2329,28	— 0,3	+ 1,1
2306,72	+ 0,9	+ 1,3
2288,12	+ 0,6	+ 2,3
2288,12	+ 0,9	+ 3,3
2265,04	+ 0,2	+ 2,0
2249	+ 1,4	+ 3,5
2239,94	—	+ 3,9
2224	+ 1,3	— 0,6
2194,71	+ 0,9	+ 5,9

Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Wellenlänge ist in dem Diagramm II dargestellt, in dem die α-Werte der Tabelle II als

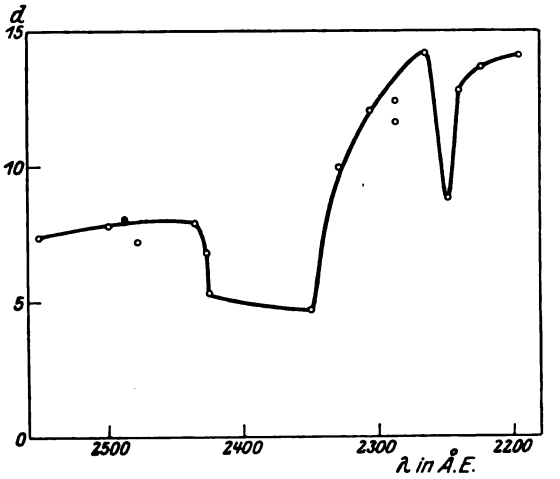


Diagramm II.

Ordinaten und die Wellenlänge als Abszissen eingetragen sind. Die Absorption beginnt ungefähr bei $\lambda = 2675$ Å. E. Die Absorptionskoeffizienten nehmen zunächst mit abnehmender Wellenlänge langsam zu, und zeigen zuerst bei $\lambda = 2435$ Å.E. einen geringen aber deutlichen steilen Abfall. Sie

1) E. H. Amagat, Ann. Chim. Phys. (6), **29**, 112, 1893.

2) Eder u. Valenta, Atlas typischer Spektren, Wien 1905.

Digitized by Google

wachsen dann sehr rasch wieder und erreichen bei $\lambda = 2265$ Å. E. ein Maximum. Hier hat sich ein α ergeben, dessen Wert $4 \cdot 10^4$ mal so groß ist wie der von Kreussler für gasförmiges CO_2 und $\lambda = 2000$ Å. E. gefundene. Nach diesem Maximum zeigt die Kurve einen sehr steilen Abfall bis $\lambda = 2249$ Å. E. und nimmt dann etwas langsamer wieder zu. Es scheint also eine sehr breite verwaschene Bande des CO_2 vorzuliegen, deren Kopf am kurzwelligen Ende bei $\lambda = 2435$ Å. E. liegt und eine zweite deutliche und schmälere Bande bei $\lambda = 2265$ Å. E., die das Interwall von $\lambda = 2360$ Å. E. bis $\lambda = 2250$ Å. E. ausfüllt, und deren Kopf gleichfalls am kurzwelligen Ende liegt.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wird eine Methode angegeben, um die Absorption verflüssigter Gase bei hohen Drucken und Temperaturen und kleinen Schichtdicken quantitativ zu messen.

2. Es wird gezeigt, daß Kohlendioxyd im flüssigen Zustand ultraviolettes Licht etwa 1000 mal stärker absorbiert als im gasförmigen Zustand, bei gleichem Druck. Das starke Absorptionsvermögen des flüssigen CO_2 bleibt auch im überkritischen Zustand erhalten und verschwindet bei Zunahme der Temperatur sehr rasch in der Umgebung der Wendepunkte der überkritischen Isothermen und Isobaren.

3. Es werden die Absorptionskoeffizienten zwischen den Wellenlängen $\lambda = 2552$ Å. E. und $\lambda = 2195$ Å. E. berechnet. Die Absorption kann angesehen werden als hervorgerufen durch eine breite Bande des CO_2 mit einem Maximum bei $\lambda = 2265$ Å. E. und eine zweite nicht so ausgeprägte, deren Maximum etwa bei $\lambda = 2435$ Å. E. liegt.

Vorliegende Arbeit wurde im Theoretisch-Physikalischen Institut der Universität Leipzig unter Leitung des inzwischen verstorbenen Herrn Geheimrat Prof. Dr. Th. Des Coudres ausgeführt, dem ich für seine Anregung zu dieser Arbeit, sowie für sein reges Interesse und die stete Förderung der Arbeit zu größtem Dank verpflichtet bin.

Herr Prof. Dr. F. Weigert kam mir in liebenswürdigster Weise beim Abschluß der Arbeit entgegen.

Die Helmholtz-Gesellschaft stellte die Mittel zum Photometrieren der Spektralaufnahmen zur Verfügung.

Herrn Obermechanikermeister A. Dornfeld, der die mechanischen Arbeiten ausführte, möchte ich auch an dieser Stelle herzlich danken.

(Eingegangen 15. September 1928.)

Die Kerr-Konstante des Nitrobenzols.

(Vorveröffentlichung.)

Von R. Möller.

Unter den Flüssigkeiten, die den Kerr-Effekt zeigen, nimmt das Nitrobenzol insofern eine besondere Stellung ein, als es die größte bis jetzt bekannte Kerr-Konstante besitzt und deshalb heute in der Technik bei der Bildtelegraphie und beim Tonfilm Verwendung findet. Daher interessiert auch die Größe der Kerr-Konstanten dieser Substanz besonders. Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die früheren Bestimmungen derselben und zeigt, daß von einer zufriedenstellenden Übereinstimmung nicht die Rede sein kann.

Schmidt (1902)	$B = 2{,}17 \cdot 10^{-5}$ [1]
Leiser (1910)	$B = 3{,}66 \cdot 10^{-5}$ [2]
Lippmann (1912)	$B = 4{,}05 \cdot 10^{-5}$ [3]
McComb (1909)	$B = 2{,}87 \cdot 10^{-5}$ [4]
Lyon (1914)	$B = 4{,}43 \cdot 10^{-5}$ [5]
Szivessy (1920)	$B = 2{,}83 \cdot 10^{-5}$ [6]
Ilberg (1928)	$B = 2{,}49 \cdot 10^{-5}$ [7].

Die letzteren 4 Werte sind auf $T = 20^0$ C und $\lambda = 546 \cdot 10^{-7}$ cm reduziert, während bei den ersten dreien wegen der Unsicherheit von λ und T davon abgesehen wurde.

Aus diesem Grunde erschien eine Neubestimmung der Kerr-Konstanten wünschenswert.

Prinzip der Messung:

An zwei Kondensatorplatten, die sich im Nitrobenzol befinden, den Abstand a (in cm) und die Länge l (in cm) haben, wird eine Gleichspannung E (in elst. Einh.) gelegt. Nun werden die Spannungen bestimmt, bei denen der Gangunterschied Δ (gemessen in Wellenlängen) der parallel und senkrecht zu den Kraftlinien schwingenden Lichtkomponenten $1/2$, $1, 3/2$, 2 usw. ist. Dann gilt nach Kerr: $B = \frac{\Delta a^2}{l E^2}$.

Vorversuche:

Die größten Schwierigkeiten machte die Herstellung eines Nitrobenzols von geringer Leitfähigkeit. Bei den ersten Versuchen, bei denen das Nitrobenzol irgendwie mit der Luft in Berührung kam, wurde schon nach ganz kurzer Zeit die Leitfähigkeit durch Aufnahme von Luft-

---

1) Ann. d. Phys. **7**, 142, 1902.
2) Abh. d. Bunsen-Ges. Nr. 4, 1910.
3) Dissert. Leipzig 1912.
4) Phys. Rev. **29**, 525, 1909.
5) Dissert. Freiburg 1914.
6) Zeitschr. f. Phys. **2**, 30, 1920.
7) Physik. Zeitschr. **29**, 670, 1928.

Digitized by Google

feuchtigkeit so groß, daß bei hohen Feldstärken häufig Funkenübergänge zwischen den Kondensatorplatten stattfanden und infolge der entstehenden Jouleschen Wärme Schlierenbildung eintrat, die jede Messung verdarb. Natürlich war keine der Messungen reproduzierbar. Schließlich ging ich dazu über, das Nitrobenzol vollständig von der Luft abzuschließen und es im Vakuum (unter seinem eigenen Dampfdruck) aufzubewahren.

Die endgültige Konstruktion der Kerrzelle war folgende: An ein Glasrohr von 10 cm Länge und 3 cm Durchmesser war auf der einen Seite eine Klarglasplatte aufgeschmolzen, während das andere Ende zu einem Teller, an dem eine Planfläche angeschliffen wurde, umgebogen war. In der Mitte des Rohres waren 3 Ansätze, 2 mit Einschmelzungen für die Stromzuführung und einer zum Einfüllen des Nitrobenzols. Gegen den Teller wurde mit leichtem Druck eine plane Glasplatte gepreßt. Da nun das Nitrobenzol die meisten vakuumsicheren Kitte löst, wurde, um saubere Versuchsbedingungen zu haben, von vornherein von einer Kittung abgesehen und ein Quecksilberverschluß angewandt.

Nach sorgfältiger Reinigung der ganzen Glasapparatur wurde Nitrobenzol in das Vorratsgefäß (V) gefüllt, die Luft ausgepumpt und das Nitrobenzol mittels der Heizspirale (H) langsam zum Sieden gebracht. Das erste Destillat, in dem sich Wasser befand, wurde abgepumpt und in dem mit flüssiger Luft beschickten Kühler (D) ausgefroren. Nach einiger Zeit wurde bei C abgeschmolzen und der Rest des Nitrobenzols unter Zwischenschaltung des Kühlers (K) in die Zelle destilliert und zuletzt bei B abgeschmolzen.

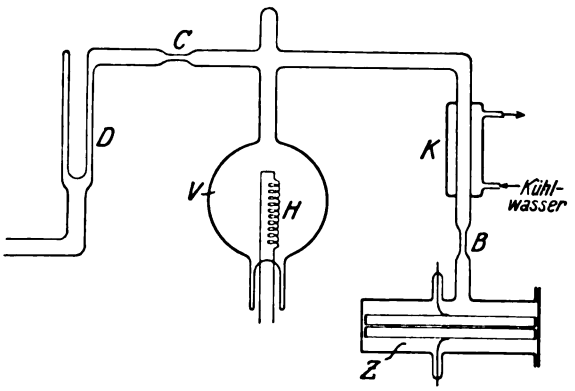


Fig. 1.

Die Kondensatorplatten bestanden aus Messing, waren 10 cm lang, 1,5 cm breit und 0,6 cm dick. Auf jeder Längsseite befanden sich noch zwei Vorsprünge, die zur Aufnahme der vier abstandhaltenden Glasplättchen und der Elfenbeinstückchen dienten, die die Kondensatorplatten mit leichtem Druck gegen die Glasplättchen preßten. Die Messingplatten waren auf einer Seite genauestens plan geschliffen worden und wurden bei den letzten Versuchen vergoldet, da das Messing im Laufe der Zeit im Nitrobenzol leichte Anlauffarben zeigte.

Die Versuchsanordnung.

Der Spalt (S), der sich im Brennpunkt der Linse (L) befand, wurde von hinten mit einer Quecksilberquarzlampe (Qu) beleuchtet. Das aus

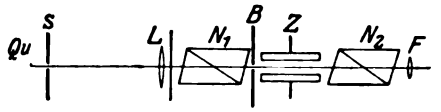


Fig. 2.

L parallel austretende Lichtbüschel passierte zuerst ein ziemlich monochromatisches Grünfilter für die grüne Quecksilberlinie 546 $\mu\mu$, den ersten Nikol (N_1), die Zelle (Z) und den zweiten Nikol (N_2). Der Spalt wurde mit einem auf unendlich eingestellten Fernrohr (F) beobachtet. Um zu vermeiden, daß das von den Kondensatorplatten reflektierte Licht mitbeobachtet wurde, waren an denselben vorstehende Elfenbeinschneiden angebracht und eventuell wurde noch eine zum Spalt (S) parallelstehende spaltförmige Blende (B) in den Strahlengang gebracht. Nach genauer Einjustierung ging die Messung folgendermaßen vonstatten: Zuerst wurde N_1 so orientiert, daß das polarisierte Licht unter 45^0 zu den Kraftlinien auf die Zelle fiel und N_2 parallel zu N_1 gestellt. Nun wurden, wie schon erwähnt, die Spannungen gemessen, bei denen das Gesichtsfeld wieder dunkel erschien. Diese Spannungen entsprechen einem Gangunterschied $\Delta = {}^1/_2, {}^3/_2, {}^5/_2$ usw. Bei der zweiten Versuchsreihe wurden die Nikols gekreuzt und aus den jetzigen „Dunkelspannungen", wie Ilberg[1]) sie nennt, ergibt sich $\Delta = 1, 2, 3$ usw. Folgende Tabelle I gibt die Resultate:

Die Spannungsmessung erfolgte mit einem Präzisionsinstrument von Siemens & Halske, dessen ganzer Ausschlag (150 Skalenteile) 3006 Volt entsprach. Als Spannungsquelle diente ein Hochspannungsaggregat, welches hochgespannten Wechselstrom lieferte, der mit Glühkathodenventilen gleichgerichtet wurde. Die Spannung für die Zelle wurde an einem Potentiometer von 200000 Ohm abgegriffen. Die Messung der durch den gleichgerichteten Wechselstrom bedingten Spannungsschwankungen mit der

1) S. o.

Digitized by Google

Tabelle I.

Δ	E in Volt	T in °C	E für $\Delta = 1$	E Mittel	$B \cdot 10^5$	$B_{20°} \cdot 10^5$	$B_{20°} \cdot 10^5$
$^1/_2$	1162	21,8	1644	1621	3,36	3,46	3,46
$^3/_2$	1970		1609				
$^5/_2$	2555		1616				
$^7/_2$	3026		1617				
1	1643	22,4	1643	1629	3,33	3,47	
2	2298		1625				
3	2805		1619				

Braunschen Röhre ergab, daß hierdurch keine Störungen zu befürchten waren.

Die Kondensatorplattenlänge betrug 10,02 cm. Die elektrisch wirksame Plattenlänge wurde nach Lemoine[1]) zu 10,046 cm gefunden. Die Glasplättchen, die den Abstand der Kondensatorplatten bestimmten, waren aus einer planparallelen Glasplatte geschnitten; ihre mit einer guten Mikrometerschraube gemessene Dicke betrug 0,0993 cm.

Unter Berücksichtigung des Kerrschen Gesetzes wurden sämtliche Dunkelspannungen auf $\Delta = 1$ umgerechnet. Die sich daraus ergebenden Kerrkonstanten finden sich gleichfalls in obiger Tabelle. Reduziert man diese Werte nach Szivessy[2]) auf 20° C und mittelt nochmals, so erhält man schließlich $B = 3{,}46 \cdot 10^{-5}$. Die Genauigkeit läßt sich mit 1,5 Proz. angeben.

Die Temperaturbestimmung geschah anfangs mit einem Thermometer, das außerhalb dicht neben der Zelle angebracht war und später mit einem kleinen in der Zelle befindlichen Thermometer. Die Befürchtung, daß das Nitrobenzol zwischen den Kondensatorplatten eine durch die Stromwärme bedingte Temperaturerhöhung erfahren könnte, hat Szivessy (s. o.), der Thermoelemente in den Raum zwischen den Kondensatorplatten hineinbrachte, als unbegründet erwiesen. Außerdem wäre bei den vorliegenden Messungen infolge der außerordentlich geringen Leitfähigkeit von $7 \cdot 10^{-11}$ cm^{-1} Ohm^{-1} bei 2000 Volt angelegter Spannung erst in 7 Minuten eine Erwärmung von $^1/_{19}{}^0$ C zu erwarten, wenn man, was bei senkrecht stehenden Kondensatorplatten der Fall ist, annimmt, daß Temperaturunterschiede sich durch Konvektionsströme ausgleichen.

Es zeigte sich, daß beim plötzlichen Anlegen einer hohen Spannung an die Zelle der Strom momentan sehr stark anstieg und erst langsam auf den der obigen Leitfähigkeit entsprechenden Wert zurückging. Die wahrscheinliche Ursache davon waren leitende Verunreinigungen, die sich immer noch im Nitrobenzol befanden. Um auch diese herauszubringen, wurde eine elektrolytische Vorreinigung vorgenommen, über deren endgültige Ergebnisse jedoch erst später berichtet werden soll.

Leider ergab sich aber bei den Messungen in der genauen Bestimmung der Dunkelspannungen eine Schwierigkeit. Diese ließen sich nämlich nicht exakt feststellen, da vollständige Dunkelheit (vor allem bei $\Delta = ^1/_2$ und $\Delta = 1$) nicht erreicht wurde.

Nun hatte schon Lohaus[1]) und später Ilberg[2]) festgestellt, daß die Helligkeit, also auch Δ über den Raum zwischen den Kondensatorplatten nicht gleichmäßig war, woraus auf eine Änderung der Feldstärke geschlossen werden mußte. Vor allem wurde von beiden ein rapider Spannungsabfall (als große Feldstärke) in der Nähe der Elektroden beobachtet. So wäre es also erklärlich, daß, wenn auch in dem mittleren Raum zwischen den Platten, in dem bei der vorliegenden Arbeit gemessen wurde, die Feldstärke nicht konstant war, niemals vollkommene Dunkelheit zu erwarten wäre.

Es erschien deshalb notwendig, einmal den Verlauf dieser Feldstärkenverteilung zu messen. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie die frühere, nur wurde der Abstand der Kondensatorplatten auf 0,3520 cm erweitert. An Stelle des Fernrohrs trat eine photographische Platte, auf der das durch die Zelle fallende parallele Lichtstrahlenbüschel ohne Zwischenschalten irgendwelcher Linsen aufgefangen wurde. Der Spalt S (Fig. 2) stand wie früher parallel zu den Kondensatorplatten und hatte eine Breite von $^1/_{10}$ mm. Störend waren Interferenzerscheinungen, die an den Kondensatorplatten auftraten und in unmittelbarer Nähe derselben ($^1/_5$ mm) eine Feldstärkemessung unmöglich machten. Da das Gesichtsfeld der Nikols bei der späteren Auswertung der Messungen mit ausphotometriert wurde, war es notwendig, vollständig klare, schlieren- und blasenfreie Nikols zu verwenden.

Um die Schwärzung auf der Platte auf Lichtintensitäten beziehen zu können, wurden zwischen den Aufnahmen mit elektrischem Feld durch meßbare Verdrehung von N_2 Schwärzungs-

1) Compt. Rend. **122**. 835, 1896.
2) S. o.

1) Physik. Zeitschr. **27**, 217, 1926.
2) S. o.

Digitized by Google

Tabelle II.

Nr.	E in Volt	$\mathfrak{E}$ Mittel in elst. Einh.	$B\ 10^5$	T in °C	$B_{20°} \cdot 10^5$	$B_{20°} \cdot 10^5$
1	3207	0,563	3,24	22,0	3,36	3,47
2	3608	0,645	3,36	22,1	3,48	
3	4410	0,796	3,43	22,4	3,57	
4	4811	0,855	3,32	22,4	3,46	

marken gedruckt. Außerdem wurden bei bestimmter, aber immer gleicher Nikolstellung Aufnahmen eingeschaltet, um das gleichmäßige Brennen der Quecksilberlampe zu kontrollieren. Nach jeder Aufnahme wurde die Platte senkrecht zum Spalt etwas verschoben, so daß alle Aufnahmen nebeneinanderlagen.

Für die Auswertung wurden die Aufnahmen auf dem Koch-Goosschen Präzisionsmikroregistrierphotometer durchregistriert und so die Schwärzungen gefunden. Aus den für die Schwärzungsmarken bekannten Lichtintensitäten ließ sich dann leicht für die Feldaufnahmen der Verlauf von $\frac{H}{H_0}$ bestimmen, wo H die auf die Platte und H_0 die auf die Zelle fallende Lichtintensität bedeutet.

Wie nun auch Ilberg[1]) gezeigt hat, besteht zwischen diesem Quotienten und dem Gangunterschied Δ die Beziehung

$$\frac{H}{H_0} = \frac{1}{2}(1 + \cos 2\pi\Delta)$$

für den Fall, daß die Nikols parallel stehen. Setzen wir $\Delta = B l \mathfrak{E}^2$, so folgt

$$\frac{H}{H_0} = \frac{1}{2}(1 + \cos 2\pi B l \mathfrak{E}^2)$$

und weiter

$$B = \frac{\arccos\left(\frac{2H}{H_0} - 1\right)}{2\pi l \mathfrak{E}^2}.$$

Durch willkürliche Annahme von B und l wurde $\frac{H}{H_0}$ als Funktion von $\mathfrak{E}$ in einer Kurve aufgetragen. So konnte schließlich zu jeder Schwärzung eine relative Feldstärke gefunden werden. Die so erhaltenen relativen Feldstärkenverteilungen sind in der Fig. 3 für vier verschiedene Spannungen gezeichnet. Durch Ausmessen der durch eine Kurve und die Kondensatorplatten begrenzten Fläche mit einem Planimeter konnte jedesmal eine mittlere relative Feldstärke (gestrichelte Linie) bestimmt werden. Da man nun die an den Kondensatorplatten liegende Gesamtspannung kennt, konnte aus der Lage dieser mittleren Feldstärke der Feldstärkenverlauf im absolutem Maß festgelegt werden. So ergeben sich aus obiger Formel für die vier gezeichneten Kurven folgende Werte für B (s. Tabelle II):

Bei der Berechnung wurde gesetzt: $a =$ 0,3520 cm. Die reduzierte Plattenlänge war

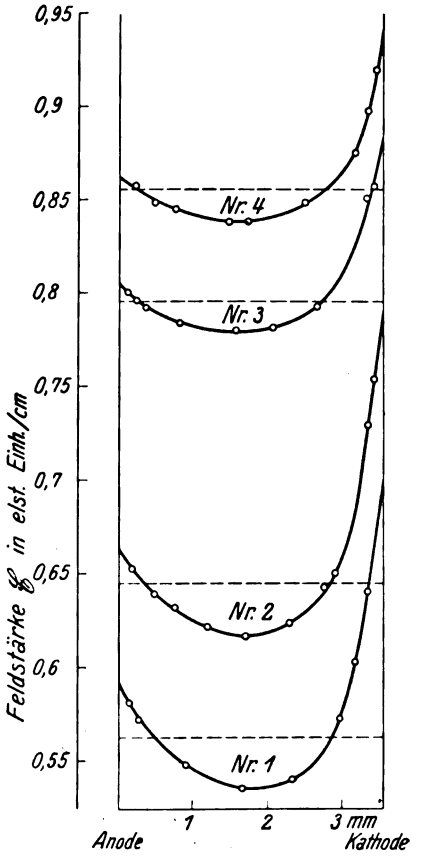


Fig. 3.

$l = 10{,}61$ cm. Die Spannungsmessung wurde mit demselben Instrument wie früher ausgeführt; nur entsprach der volle Ausschlag jetzt 6013 Volt. Das Thermometer befand sich, vom Nitrobenzol eingehüllt, mit in der Zelle. Die Genauigkeit der Messung ist nicht sehr groß wegen der Schwierigkeit in der präzisen Auswertung der Photogramme. Jedoch ist ihr eigentlicher Zweck ja, den Feldstärkenverlauf aufzunehmen, und man muß vorläufig noch einen Fehler von gut 2 Proz. in Kauf nehmen.

1) S. o.

Digitized by Google

Diskussion der Resultate.

Die von Lohaus und Ilberg gefundene ungleichmäßige Feldverteilung ist bestätigt worden; allerdings betragen die maximalen Feldstärkenunterschiede bei Feldstärken, die etwa $\Delta = 0{,}7$ entsprechen, nur 10 Proz. Man sieht aus den Kurven, daß von der Mitte aus nach beiden Elektroden zu die Feldstärke anwächst, und zwar nach der Kathode hin besonders stark. Weiter haben die Kurven die Tendenz, mit wachsender Spannung zu verflachen. Diese Resultate lassen folgende Schlüsse auf die Ursache der Verunreinigung zu: Die Verunreinigung verhält sich wie ein Elektrolyt, der sich abscheidet und verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit hat. Ein großer Teil vielleicht auch die gesamte Leitfähigkeit beruht auf einer Verunreinigung, die elektrolytisch abgeschieden werden kann, und es ist wahrscheinlich auf diesem Wege auch die ungleichmäßige Feldverteilung zu beseitigen.

Die aus der photographischen Methode gefundene Kerr-Konstante stimmt überraschend gut mit der aus der ersten Methode gewonnenen überein, obwohl die ungleichmäßige Feldverteilung hier gar nicht berücksichtigt wurde. Bei kleinen Plattenabständen und hohen $\mathfrak{E}$ scheint sie also eine nur geringe Rolle zu spielen. Allerdings sieht man aus der ersten Tabelle, daß man bei kleinen Feldstärken ($\Delta = {}^1/_2$ und $\Delta = 1$), wohl infolge der dann auftretenden Ungleichmäßigkeit des Feldes, zu kleine Werte für B erhielt.

Zu den am Anfang gegebenen früheren Messungen sei kurz gesagt, daß der Wert von Lyon nach eigener Angabe zu groß ist. Die Werte von Mc Comb und Szivessy, die mit Gleichspannung und Feldstärken von nur ca. 3000 Volt/cm gemessen haben, sind wahrscheinlich wegen der Nichtberücksichtigung der ungleichmäßigen Feldverteilung zu klein. Der von Ilberg mit Wechselspannung gefundene außerordentlich kleine Wert ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß man eine wesentliche Erwärmung des Nitrobenzvls im Raum zwischen den Kondensatorplatten annimmt. Da bei Wechselstrom die Leitfähigkeit ca. $3 \cdot 10^{-7}$ cm^{-1} Ohm^{-1}, also das 4000fache der in vorliegender Arbeit in Frage kommenden, beträgt, besteht vielleicht doch diese Gefahr der Erwärmung, wie ein Vergleich mit obiger Temperaturbilanz zeigt.

Bei der Fortführung der Messungen soll einerseits versucht werden, die Leitfähigkeit des Nitrobenzols noch weiter herabzudrücken, andererseits die photographische Methode zu verfeinern und vor allen Dingen dieselbe bei noch höheren Feldstärken anzuwenden, was bis jetzt unmöglich war, da nur eine Spannungsquelle von 5000 Volt zur Verfügung stand.

Die ausführliche Beschreibung der Apparate und die Fehlerdiskussion werden in meiner demnächst erscheinenden Dissertation veröffentlicht.

Hamburg, Institut für angewandte Physik, den 16. November 1928.

(Eingegangen 17. November 1928.)

Photoelektrische oder thermoelektrische Verfahren zur Feststellung und Messung sehr kleiner Verschiebungen[1])

Von Georg D. Cristescu.

Man denke sich eine aus einer Kollimatorlinse C bestehende Vorrichtung, die die Strahlen einer Lichtquelle S parallel macht. Diese Strahlen treffen in R_1 und R_2 auf ein aus zwei Teilen zusammengesetztes Gittersystem, und zwar ein Gitter dicht hinter dem anderen, deren Linien so parallel als möglich zueinander laufen. Das erste Gitter R_1 ist an dem beweglichen Teil M befestigt, dessen Verschiebungen beobachtet werden sollen, während R_2 unbeweglich bleibt.

Wenn die opaken und transparenten Teile der Gitter aufeinanderfallen, wie es auf der Figur der Fall ist, so durchquert das Licht dieses System und wird hierauf mit Hilfe einer zweiten Linse L auf eine photoelektrische Zelle F oder auf eine Thermosäule konzentriert. Es ist nun leicht einzusehen, daß eine Verschiebung in einer zu den Linien der Gitter senkrechten Richtung die ebenso groß ist wie die Entfernung zwischen zwei opaken oder zwei transparenten Teilen, eine Maximalveränderung der in F auffallenden Lichtmenge, damit also auch der Intensität des elektrischen Stromes — gleichviel, ob man ihn verstärkt oder nicht — hervorruft, den man mit Hilfe eines Galvanometers mißt.

Um das Auftreten von Beugungserscheinungen zu vermeiden, die bei Verwendung feiner Gitter auftreten, durch die allerdings eine große Empfindlichkeit erzielt wird, benutzt man bei rechtlinigen Verschiebungen eine etwas kompliziertere Vorrichtung. Mit Hilfe eines mit einer starken Lichtquelle ausgerüsteten Projektionssystems, das keine Fluktuationen aufweist, wird das vergrößerte Bild des sehr feinen beweg-

1) Aus dem Französischen von Walther Hinz, stud. phil., Paris.

Digitized by Google

lichen Gitters auf ein zweites festes Gitter projiziert, dessen Konstante $a + b$ die gleiche ist wie die des Bildes. Wenn die hellglänzenden und gleich weit voneinander entfernten Linien, aus denen sich das Bild zusammensetzt, mit den opaken Teilen des festen Gitters zusammenfallen, so stellt man in der Regel nur einen schwachen Ausschlag des Galvanometers fest; sobald aber die Lage dieser Linien verändert wird, wenn auch nur um einen sehr geringen Betrag, so beobachtet

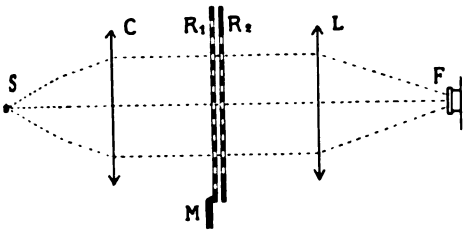


Fig. 1.

man ohne Mühe den Durchgang eines mehr oder minder intensiven elektrischen Stromes.

Auf diese Weise kann man nicht nur die schwächsten Verschiebungen aufdecken, sondern auch außerordentlich genaue Messungen vornehmen, wenn man die nötigen Vorkehrungen trifft, damit die Ausschläge des Galvanometers streng proportional der auf die Zelle auftreffenden Lichtmenge sind.

Benutzt man an Stelle des vergrößerten Bildes eines Gitters die Interferenzlinien, die durch einen Luftkeil zwischen zwei Glasplättchen veranlaßt werden, so kann man unter Zuhilfenahme dieses Verfahrens die Dichteschwankungen dieses Keiles mit sehr großer Genauigkeit beobachten und messen.

Wenn es sich um sehr kleine Winkelverschiebungen handelt, wird das bewegliche System wie gewöhnlich mit einem Plan- oder Konkavspiegel ausgerüstet. Das reelle Lichtbild eines ersten festen Gitters wird, nachdem die Strahlen auf dem Spiegel reflektiert worden sind, auf ein zweites festes Gitter[1]) projiziert, hinter dem sich die Zelle befindet.

Die Funktionsweise ist leicht verständlich.

Man erreicht so eine Art Verstärkung des Ausschlagwinkels.

In allen bis jetzt aufgeführten Fällen erhält man, wenn man die Ausschläge des Galvanometers auf einem Blatt Bromsilberpapier, das auf einer sich langsam und gleichmäßig drehenden Trommel angebracht ist, registriert, ein Diagramm, das mit großer Genauigkeit nicht nur den Betrag angibt, um den sich das eine der Gitter im Verhältnis zum andern verschoben hat, sondern auch die Geschwindigkeit dieser Verschiebung, ihre Schwankungen und die eventuell auftretenden Veränderungen des Bewegungssinnes.

Da die Ausschläge des Galvanometers, wenn es sich um Verschiebungen bei konstanter Geschwindigkeit handelt, proportional der von der photoelektrischen Zelle oder der Thermosäule aufgenommenen Lichtmenge sind, erhält man eine Reihe Linien ähnlich den auf Fig. 2 festgehaltenen[2]).

Die Aufnahme ist dann gut gelungen, wenn jede Linie vollkommen geradlinig von einem Ende bis zum anderen verläuft.

Auf der zweiten Photographie findet man eine bei gleichmäßiger Geschwindigkeit entstandene Verschiebung von 0,377 mm registriert, und zwar unter Verwendung von Gittern mit nur 5 Linien pro Millimeter. Trotz des geringen am Galvanometer aufgetretenen Ausschlags kann man aus dieser Aufnahme ersehen, daß Verschiebungen von 0,1 mm Linien von 10 cm Länge entsprechen.

Wenn die Bewegung für eine gewisse Zeitspanne unvermittelt aussetzt und hierauf in gleicher Richtung ebenso unvermittelt wieder

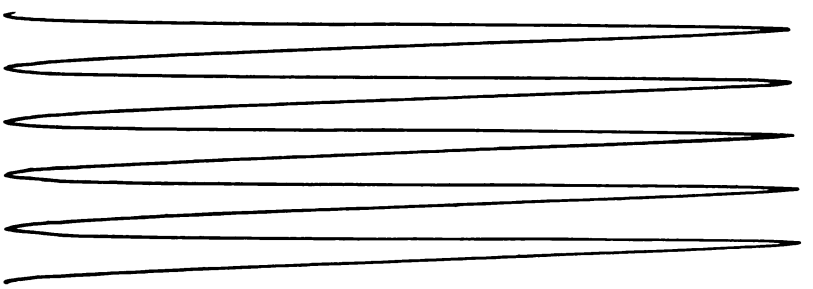


Fig. 2.

1) Es ist zweckmäßig, für die Konstante $a + b$ den Wert 0,5 oder 1 mm anzunehmen.

2) Diese Aufnahme wurde, wie alle übrigen hier wiedergegebenen, mit Hilfe der Vorrichtung auf Figur 1 unter Verwendung einer Thermosäule und eines Galvanometers, System Dr. Moll, erzielt (aus den Werkstätten von Kipp & Zonen, Delft-Holland); die Gitter wiesen 5 Linien pro Millimeter auf.

Digitized by Google

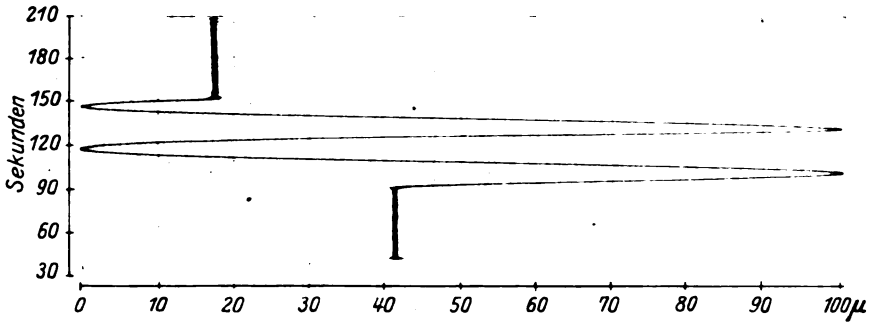


Fig. 3.

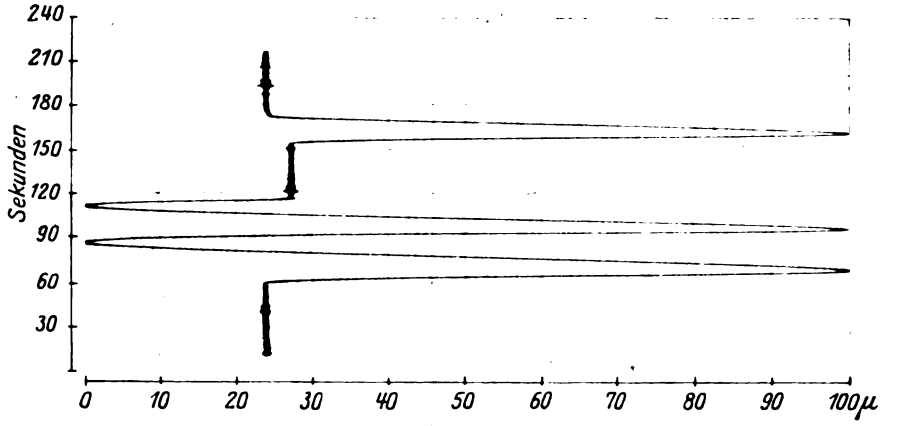


Fig. 4.

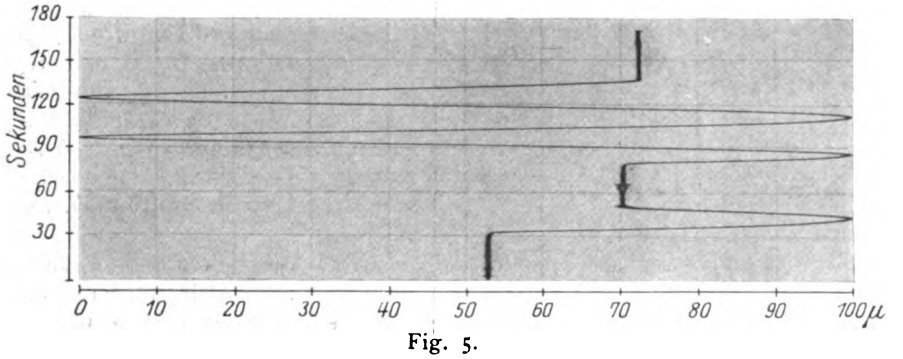


Fig. 5.

einsetzt, so erhält man ein Diagramm ähnlich dem von Figur 4 (Verschiebung: 0,552 mm). Eine die Richtung wechselnde Bewegung bewirkt ein Ergebnis wie in Figur 5 wiedergegeben (Endverschiebung: 0,339 mm).

Im allgemeinen ist jedoch die Verschiebungsgeschwindigkeit nicht gleichförmig. In diesem Fall sind die erhaltenen Linien mehr oder minder gekrümmt. Ist die Geschwindigkeit gering, so sind sie zusammengepreßt; sie sind es weniger im entgegengesetzten Falle. Zuweilen steigt die Geschwindigkeit zu Beginn langsam an, erreicht einen konstanten Maximalwert und fällt dann ab. Die unter solchen Umständen erzielten Diagramme ähneln stark der Aufnahme Nr. 3. Der einzige Unterschied besteht im Fehlen schroffer Kanten zu Anfang und am Ende, die vielmehr abgerundet erscheinen. Auf diese Weise kann man auf photographischem Wege alle Schwankungen in der Geschwindigkeit sehr kleiner Verschiebungen festhalten.

Es ist vielleicht angebracht, zu dem bisher Ausgeführten noch einige allgemeine Bemerkungen hinzuzufügen.

Vor allen Dingen sei an die übrigens wohlbekannte Tatsache erinnert, daß die Verschiebung des Lichtflecks auf einem geraden Meßblatt

Digitized by Google

oder einer Registriertrommel nur für Winkel unterhalb 3^0 als einfach proportional mit dem Ausschlag des Galvanometerspiegels betrachtet werden darf. Was über diesen Wert hinausgeht bedarf einer Korrektur unter Zuhilfenahme der Ausdrücke der Poggendorffschen Methode.

Ferner muß man zu den beschriebenen Meßverfahren ein Galvanometer verwenden, das nicht nur sehr empfindlich ist, sondern auch so konstruiert ist, daß die Schwingungen in hohem Maß abgedämpft werden und das Instrument soweit als irgend möglich vor Erschütterungen geschützt ist. Die nicht immer vermeidbaren Erschütterungen bewirken, daß der Spiegel in Schwingung gerät. In diesem Fall nimmt der Lichtfleck das Aussehen einer Fläche an Stelle einer sehr feinen leuchtenden Linie an, oder er erscheint — statt eines Punktes — als eine Linie. Die Gleichgewichtslage bleibt jedoch im Mittelpunkt derselben. Auf den erzielten Diagrammen sind die Linien nicht mehr fein, sondern im Gegenteil dick und unscharf abgegrenzt.

Dicke Linien erhält man auch dann, wenn die Verschiebung eben aufgehört hat, wenn sie zu langsam erfolgt, oder wenn der Lichtfleck sich gerade in der Maximal- oder Minimalausschlagsposition befindet und einen Augenblick stille hält, um seinen Bewegungssinn zu ändern.

In solchen Fällen ist es zweckmäßig, mit Hilfe eines Widerstandes die Lichtintensität der Lampe zu verringern, die die Quelle für den Lichtfleck darstellt. Man muß ganz allgemein bemüht sein, auf den Diagrammen so feine Linien wie nur möglich zu erzielen.

Wichtig ist weiterhin die Beobachtung, daß die hier aufgeführten Methoden nur bei solchen Verschiebungen angewandt werden können, deren Geschwindigkeit ziemlich klein ist. Wenn die Geschwindigkeit zu groß ist, so können die beweglichen Teile des Galvanometers infolge des Trägheitsgesetzes nicht allen Intensitätsschwankungen des Stromes folgen.

Schließlich kann es noch zuweilen vorkommen, daß die Bewegung gerade in dem Augenblick ihre Richtung ändert, wo der Ausschlag des Galvanometers sein Maximum oder Minimum erreicht hat. Vollzieht sich diese Änderung schroff, so kann sie unter Umständen unbemerkt bleiben. Dieser Fall tritt jedoch nur sehr selten auf, und außerdem nimmt man bekanntlich bei allen Bestimmungen in der Regel mehrere Messungen vor, so daß diese Fehlerquelle bedeutungslos wird.

Bukarest, Laboratorium für Optik an der Universität, August 1928.

(Eingegangen 10. Oktober 1928.)

Über die Bilder im Winkelspiegel.

Von I. Würschmidt.

Als Ergänzung zu der unter dem gleichen Titel erschienenen Arbeit von T. Oryng[1]) sei im folgenden eine elementare Behandlung des Problems gegeben, die die einzelnen möglichen Fälle m. E. etwas übersichtlicher hervortreten läßt, zugleich aber zu einer einfachen Regel zur Bestimmung der Bilderzahl führt.

In Fig. 1, sei P der Gegenstand, OS_1 und OS_2 seien die beiden Spiegel, die Winkel S_1OP

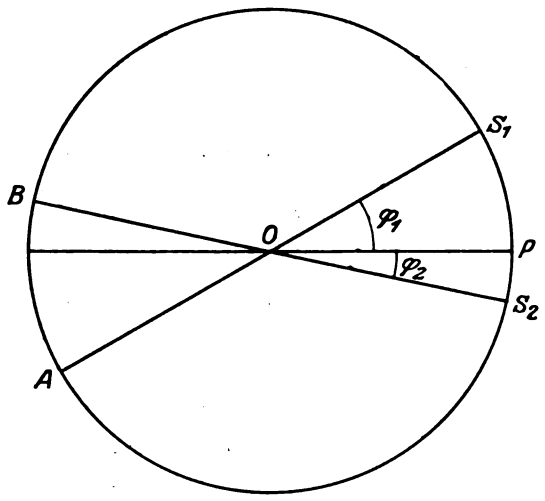


Fig. 1.

und S_2OP seien gleich φ_1 bzw. φ_2 wobei $\varphi_1 \geqq \varphi_2$; die Winkel der in S_1 entstehenden Bilder werden von P aus nach oben, d. h. im Sinne einer Linksdrehung, die der Bilder in S_2 von P aus nach unten gezählt. Offenbar hat das 1. Bild in S_1 den Winkel $2\varphi_1$, das 1. Bild in S_2 den Winkel $2\varphi_2$; es spiegelt sich dann das 1. Bild in S_1 (1,1) in S_2; das so erzeugte Bild in S_2 (2,2) hat den Winkel $2\varphi_2 + 2\varphi_1$. Entstehungsweise und Winkel der Bilder sind aus folgendem Schema ersichtlich:

$$
\begin{array}{lcl}
2\varphi_1 & = (1,1) & \\
2\varphi_1 + 2\varphi_2 & = (2,1) & (1,2) = 2\varphi_2 \\
4\varphi_1 + 2\varphi_2 & = (3,1) & (2,2) = 2\varphi_2 + 2\varphi_1 \\
4\varphi_1 + 4\varphi_2 & = (4,1) & (3,2) = 4\varphi_2 + 2\varphi_1 \\
 & & (4,2) = 4\varphi_2 + 4\varphi_1
\end{array}
$$

Allgemein ist

$$(k, 1) = k(\varphi_1 + \varphi_2) + \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{2}[1 - (-1)^k],$$

wenn k die Bildnummer ist; für S_2 vertauschen sich φ_1 und φ_2.

1) T. Oryng, Physik. Zeitschr. **29**, 41, 1928.

Digitized by Google

Die Zahl der Bilder findet dadurch eine Begrenzung, daß die Bilder jeweils noch hinter ihrem betreffenden Spiegel liegen müssen, d. h. $(k, 1)$ darf nicht gleich oder größer als $\sphericalangle PS_1A = 180^0 + \varphi_1$ sein, und ebenso $(k, 2)$ nicht gleich oder größer als $\sphericalangle PS_2B = 180^0 + \varphi_2$. Da für gerades k

$$\begin{aligned} (k,1) &= k(\varphi_1+\varphi_2) & (k,2) &= k(\varphi_1+\varphi_2)\\ (k+1,1) &= k(\varphi_1+\varphi_2)+2\varphi_1 & (k+1,2) &= k(\varphi_1+\varphi_2)+2\varphi_2\\ (k+2,1) &= (k+2)(\varphi_1+\varphi_2) & (k+2,2) &= (k+2)(\varphi_1+\varphi_2), \end{aligned}$$

da ferner wegen $\varphi_1 \geqq \varphi_2$ $(k+1,1) \geqq (k+1,2)$, so sind folgende Fälle möglich:

1. $(k, 1)$ und $(k, 2)$ existieren, $(k+1,1)$ und $(k+1,2)$ nicht mehr
2. $(k, 1)$, $(k, 2)$ und $(k+1,2)$ existieren, $(k+1,1)$ nicht mehr
3. $(k, 1)$, $(k, 2)$, $(k+1,1)$, $(k+1,2)$ existieren, $(k+2,1)$ und $(k+2,2)$ nicht mehr
4. $(k, 1)$, $(k, 2)$, $(k+1,1)$, $(k+1,2)$ und $(k+2,1$ existieren, $(k+2,2)$ nicht mehr.

Die Bedingungen sind:

1. $\left.\begin{aligned} k(\varphi_1+\varphi_2) &< 180^0+\varphi_1\\ k(\varphi_1+\varphi_2) &< 180^0+\varphi_2\\ k(\varphi_1+\varphi_2)+2\varphi_1 &\geqq 180^0+\varphi_1\\ k(\varphi_1+\varphi_2)+2\varphi_2 &\geqq 180^0+\varphi_2 \end{aligned}\right\}$ Bilderzahl in S_1 $z_1 = k$; „ „ S_2 $z_2 = k$; Gesamtzahl $z = 2k$

2. $\left.\begin{aligned} k(\varphi_1+\varphi_2) &< 180^0+\varphi_1\\ k(\varphi_1+\varphi_2) &< 180^0+\varphi_2\\ k(\varphi_1+\varphi_2)+2\varphi_1 &\geqq 180^0+\varphi_1\\ k(\varphi_1+\varphi_2)+2\varphi_2 &< 180^0+\varphi_2 \end{aligned}\right\}$ Bilderzahl in S_1 $z_1 = k$; „ „ S_2 $z_2 = k+1$; Gesamtzahl $z = 2k+1$

3. $\left.\begin{aligned} k(\varphi_1+\varphi_2)+2\varphi_1 &< 180^0+\varphi_1\\ k(\varphi_1+\varphi_2)+2\varphi_2 &< 180^0+\varphi_2\\ (k+2)(\varphi_1+\varphi_2) &\geqq 180^0+\varphi_1\\ (k+2)(\varphi_1+\varphi_2) &\geqq 180^0+\varphi_2 \end{aligned}\right\}$ Bilderzahl in S_1 $z_1 = k+1$; „ „ S_2 $z_2 = k+1$; Gesamtzahl $z = 2k+2$

4. $\left.\begin{aligned} k(\varphi_1+\varphi_2)+2\varphi_1 &< 180^0+\varphi_1\\ k(\varphi_1+\varphi_2)+2\varphi_2 &< 180^0+\varphi_2\\ (k+2)(\varphi_1+\varphi_2) &< 180^0+\varphi_1\\ (k+2)(\varphi_1+\varphi_2) &\geqq 180^0+\varphi_2 \end{aligned}\right\}$ Bilderzahl in S_1 $z_1 = k+2$; „ „ S_2 $z_2 = k+1$; Gesamtzahl $z = 2k+3$.

Von den je 4 Bedingungen sind stets je 2 durch die beiden anderen wegen $\varphi_1 > \varphi_2$ mit gegeben; es bleiben somit die folgenden:

1. $k < \dfrac{180^0+\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2}$ $z_1 = k$; $z_2 = k$
   $k \geqq \dfrac{180^0-\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2}$ $z = 2k$

2. $k < \dfrac{180^0+\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2}$ $z_1 = k$; $z_2 = k+1$
   $k < \dfrac{180^0-\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2}$ $z = 2k+1$

3. $k < \dfrac{180^0-\varphi_1}{\varphi_1+\varphi_2}$ $z_1 = k+1$; $z_2 = k+1$
   $k \geqq \dfrac{180^0-\varphi_1-2\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2}$ $z = 2k+2$

4. $k < \dfrac{180^0-\varphi_1}{\varphi_1+\varphi_2}$ $z_1 = k+2$; $z_2 = k+1$
   $k < \dfrac{180^0-\varphi_1-2\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2}$ $z = 2k+3$.

Hierbei ist k als gerade Zahl vorausgesetzt. Setzt man $l = k+1$ so schreiben sich die Fälle 3 und 4 folgendermaßen:

3. $l < \dfrac{180^0+\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_1}$ $z_1 = l$; $z_2 = l$
   $l \geqq \dfrac{180^0-\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2}$ $z = 2l$

4. $l < \dfrac{180^0+\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2}$ $z_1 = l+1$; $z_2 = l$
   $l < \dfrac{180^0-\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2}$ $z = 2l+1$

Digitized by Google

d. h. die Fälle 3 und 4 werden für ungerades l mit den Fällen 1 und 2 in bezug auf die Bedingungen identisch.

Somit ergibt sich folgende Regel zum Aufsuchen der Bilderzahlen z_1, z_2 und z:

Man berechnet $\frac{180^0+\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2}$; ist die nächstniedrigere ganze Zahl k gleich oder größer als $\frac{180^0-\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2}$, so existieren in jedem Spiegel k, also im ganzen $z=2k$ Bilder. Ist sie kleiner als $\frac{180^0+\varphi_2}{\varphi_1-\varphi_2}$ und gerade, so existieren in S_1 k, in S_2 $k+1$, also im ganzen $2k+1$ Bilder, ist sie kleiner als $\frac{180^0-\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2}$ und ungerade, so existieren in S_1 $k+1$, in S_2 k, also im ganzen gleichfalls $2k+1$ Bilder. Die Zahl reduziert sich um Eins in den am Schluß angeführten Sonderfällen.

Um über die bei gegebenem Gesamtwinkel $\varphi_1+\varphi_2$ möglichen Fälle ein Bild zu gewinnen, setzen wir: $\frac{180^0}{\varphi_1+\varphi_2}=n+\varepsilon$, wobei n eine ganze Zahl, ε ein echter Bruch, $\frac{\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2}=\delta$ ($\leqq 0{,}5$, da $\varphi_1>\varphi_2$).

Dann ist die nächstniedere ganze Zahl k unter $\frac{180^0+\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2}=n+\varepsilon+\delta$ zu suchen und zu prüfen, ob sie größer oder kleiner als $\frac{180^0-\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2}=n+\varepsilon-\delta$ ist. So ergibt sich:

I. Gruppe: $\underline{\varepsilon+\delta>1}$; $\underline{k=n+1}$

$n+1$ ist stets $>n+\varepsilon-\delta$;

also $z=2k=2n+2$.

II. Gruppe: $\underline{\varepsilon+\delta<1}$; $\underline{k=n}$

1. Fall: $\varepsilon-\delta>0$; $n<n+\varepsilon-\delta$;

$\underline{z=2k+1=2n+1}$

2. Fall: $\varepsilon-\delta<0$; $n>n+\varepsilon-\delta$;

$\underline{z=2k\quad=2n}$.

Die einzelnen Gebiete sind in Fig. 2 dargestellt; Die Linie AB entspricht dem Grenzfall zwischen I und II ($\varepsilon+\delta=1$). Die Linie OB dem Grenzfall zwischen II, 1 und II, 2 ($\varepsilon-\delta=0$).

Im Falle $\varepsilon+\delta=1$ ist, da $\delta\leqq 0{,}5$, $\varepsilon\geqq 0{,}5$, $\varepsilon-\delta\geqq 1$, also positiv; ferner $\frac{180^0+\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2}$ eine ganze Zahl m; also ist die nächst niedere ganze Zahl $m-1=n$ und $n<n+\varepsilon-\delta$; folglich gehört dieser Grenzfall zu II, 1 ($z=2n+1$).

Im Falle $\varepsilon-\delta=0$ ist $n=n+\varepsilon-\delta$, d. h. dieser Grenzfall gehört zu II, 2.

Im Falle $\varepsilon=\delta=0{,}5$ (Lage in B) ist $\frac{180^0+\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2}=m$, d. h. eine ganze Zahl, und $\frac{180^0-\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2}=m-1$; die nächst niedere ganze Zahl unter m ist $n=m-1$; da nun $n=m-1$, so existieren $z=2n$ Bilder; der Grenzfall $\varepsilon=\delta=0{,}5$ gehört zu II, 2. Somit sind die 3 möglichen Fälle einschließlich der Grenzfälle:

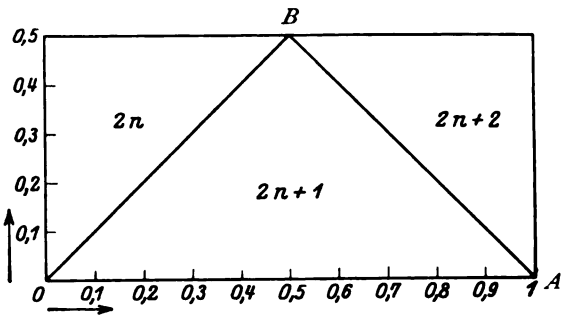


Fig. 2.

1. Fall	2. Fall	3. Fall
$\varepsilon+\delta>1$	$\varepsilon+\delta\leqq 1$	$\varepsilon+\delta\leqq 1$
	$\varepsilon-\delta>0$	$\varepsilon-\delta\leqq 0$
$\underline{z=2n+2}$	$\underline{z=2n+1}$	$\underline{z=2n}$

Die so gefundene Zahl der Bilder reduziert sich um Eins, wenn 2 Bilder der beiden Spiegel zusammenfallen. Dies ist möglich, wenn entweder zwei Bilder mit gerader Nummer auf 180^0 fallen oder zwei mit ungerader Nummer. Also:

1. Sonderfall $2\nu_1(\varphi_1+\varphi_2)=180^0$ oder $\frac{180^0}{\varphi_1+\varphi_2}=2\nu_1$ d. h. für $\varepsilon=0$ bei beliebigem Wert von δ; also für n gerade.

2. Sonderfall $2\nu_2(\varphi_1+\varphi_2)+2\varphi_1=180^0=2\nu_2(\varphi_1+\varphi_2)+2\varphi_1$ d. h. für $\varphi_1=\varphi_2$ aber $\delta=0$ und $\frac{180^0}{\varphi_1+\varphi_2}=2\nu_2+1$, also für $\varepsilon=0$ und n ungerade.

Es seien im folgenden Beispiele für alle möglichen Fälle gegeben, wobei die Grenzfälle mit zwei bzw. drei Nummern versehen sind; die unterstrichene Nummer ist die zur Berechnung in Betracht kommende.

Es ist jedoch zur Bestimmung von z keinesfalls die Berechnung von n, ε, δ und die Bestimmung des Falles nötig, sondern es genügt

Digitized by Google

Tabelle I.

	φ_1	φ_2	$\varphi_1+\varphi_2$	n	ε	δ	Fall	z
1	18°	14°	32°	5	0,625	0,437	1.	$2n+2=12$
2	20°	12°	32°	5	0,625	0,375	1. 2.	$2n+1=11$
3	22°	10°	32°	5	0,625	0,312	2.	$2n+1=11$
4	30°	10°	40°	4	0,5	0,25	2.	$2n+1=9$
5	20°	20°	40°	4	0,5	0,5	1. 2. 3.	$2n=8$
6	26°	8°	34°	5	0,294	0,235	2.	$2n+1=11$
7	24°	10°	34°	5	0,294	0,294	2. 3.	$2n=10$
8	22°	12°	34°	5	0,294	0,353	3.	$2n=10$
9	20°	10°	30°	6	0	0,333	3. S_1	$2n-1=11$
10	18°	18°	36°	5	0	0	3. S_2	$2n-1=9$

die Anwendung der oben gegebenen Regel. Vgl. die folgende Übersicht. (Tabelle I u. II.)

Tabelle II.

	$\frac{180^0+\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2}$	$k\,\frac{180-\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2}$	z
1.	$6\,{}^1/_{16}$	$6 > 5\,{}^3/_{16}$	$2k = 12$
2.	6	$5 < 5\,{}^4/_{16}$	$2k+1=11$
3.	$5\,{}^{15}/_{16}$	$5 < 5\,{}^5/_{16}$	$2k+1=11$
4.	$4\,{}^3/_4$	$4 < 4\,{}^1/_4$	$2k+1=9$
5.	5	$4=4$	$2k=8$
6.	$5\,{}^9/_{17}$	$5 < 5\,{}^1/_{17}$	$2k+1=11$
7.	$5\,{}^{10}/_{17}$	$5=5$	$2k=10$
8.	$5\,{}^{11}/_{17}$	$5 > 4\,{}^{16}/_{17}$	$2k=10$
9.	$6\,{}^1/_3$	$6 > 5\,{}^2/_3$	$2k-1=11$
10.	$5\,{}^1/_2$	$5 > 4\,{}^1/_2$	$2k-1=9$

Zusammenfassung.

Ist der Winkel zwischen den beiden Spiegeln $\varphi=\varphi_1+\varphi_2$ und der Winkel zwischen Gegenstand und dem entfernteren Spiegel φ_1, so bestimmt man die Zahl der Bilder folgendermaßen:

Man bildet $\frac{180^0+\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2}=k+\beta$, wobei k eine ganze Zahl, β ein echter Bruch ist. Wenn $k \geqq \frac{180^0-\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2}$, so gibt es $z=2k$ Bilder, wenn $k<\frac{180^0-\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2}$, so gibt es $Z=2k+1$ Bilder. Für die Sonderfälle

1. $\frac{180^0}{\varphi_1+\varphi_2}$ = einer geraden Zahl,

2. $\frac{180^0}{\varphi_1+\varphi_2}$ = einer ungeraden Zahl und $\varphi_1=\varphi_2$

reduziert sich die Zahl der Bilder um Eins, d. h. auf $z=2k-1$ [1]).

Nachtrag bei der Korrektur.

Zu den beiden angeführten Sonderfällen, in denen sich die Zahl der Bilder um Eins reduziert, kommt noch der Fall, daß ein Bild mit ungerader Nummer in S_1 mit einem gleichfalls ungerader Nummer in S_2 zusammenfällt. Wegen der Zählung in entgegengesetzter Richtung muß dann sein:

$$[(2\nu_3+1)(\varphi_1+\varphi_2)+\varphi_1-\varphi_2] + [(2\nu_4+1)(\varphi_1+\varphi_2)+\varphi_2-\varphi_1=360^0$$

oder $$(\nu_3+\nu_4+1)(\varphi_1+\varphi_2)=180^0,$$

d. h. in diesem Falle muß 180^0, dividiert durch $\varphi_1+\varphi_2$ eine ganze Zahl geben.

Mit diesem dritten Sonderfall reduzieren sich die beiden genannten auf den alle drei umfassenden Fall:

Bei beliebiger Lage des Gegenstandes zwischen beiden Spiegeln reduziert sich die Zahl der Bilder um Eins wenn $180^0:(\varphi_1+\varphi_2)$ eine ganze Zahl ist.

1) Nach Abschluß der vorliegenden Ausführungen wurde mir die Mitteilung von H. Maurer (diese Zeitschr. **29**, 147, 1928) zugänglich. Die in gewissen Sonderfällen auftretenden halben Bilder werden auch für ausgedehntes Objekt vermieden, wenn man die Rechnung für verschiedene φ_2 durchführt. Wir betrachten ein Bild, das gerade in eine Spiegelebene fällt, als schon nicht mehr existierend. Im übrigen ist die vorliegend angegebene Regel zur Auffindung der Bilderzahl äußerst einfach und macht die Unterscheidung der Fälle bis auf die zwei Sonderfälle ganz unnötig.

(Eingegangen 19. September 1928.)

Digitized by Google

BESPRECHUNGEN.

H. Danneel, Elektrochemie und ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. IV: Elektrolyse. Mit 41 Fig. und mehreren Tabellen. 144 Seiten. Sammlung Göschen Bd. 980. Berlin und Leipzig, Walter de Gruyter u. Co. 1928. Preis in Leinen geb. RM. 1.50.

In diesem letzten Bande der Elektrochemie handelt es sich um ein sehr mannigfaltiges Tatsachengebiet, wo die Bemühungen um die theoretischen Deutungen noch z. T. stark im Flusse sind. In Anbetracht dieser Umstände kann man die Darstellung des Verfassers als eine in vieler Hinsicht nützliche Übersicht bezeichnen, die sich besonders in den technischen Teilen durch Reichhaltigkeit auszeichnet. Man findet leider auch in diesem Bande nur ganz vereinzelt Hinweise auf die ausführlicheren Werke.

L. Ebert.

W. Georgii, Wettervorhersage. Die Fortschritte der synoptischen Meteorologie. Wissenschaftliche Forschungsberichte. Herausgegeben von Dr. Raphael Ed. Liesegang, Frankfurt a. M. Band XI. Gr. 8°. VIII u. 114 S. Mit 58 Abb. Dresden und Leipzig, Theodor Steinkopff. 1924. M. 4.50, geb. M. 5.70.

Das Problem der Wettervorhersage ist unmittelbar nach dem Kriege durch die Arbeiten der norwegischen und österreichischen Meteorologenschulen auf eine neue Grundlage gestellt worden, indem gegenüber der bisherigen auf Erfahrungssätzen und Regeln beruhenden Methode mehr der physikalische Standpunkt hervorgekehrt und außerdem in dem sogenannten Bjerknesschema eine neue Arbeitsweise für die praktische Anwendung geschaffen wurde. Georgii hat das Verdienst in dem vorliegenden Büchlein, das bereits 1924 erschien, als erster eine zusammenhängende Darstellung dieser Fortschritte der synoptischen Meteorologie gegeben zu haben. Das Buch kam damals einem dringenden Bedürfnis entgegen, hat aber auch heute, wo mehrere Bearbeitungen des gleichen Problems vorliegen, keineswegs an Wert eingebüßt.

Das 1. Kapitel „Die Grundlagen der Wettervorhersage" gibt einen kurzen geschichtlichen Überblick und behandelt dann weiter die Wetterdienstorganisation. Im 2. Kapitel „Die Abhängigkeit des Wetters von den Luftdruckformen und den atmosphärischen Strömungsverhältnissen" ist besonders die Gegenüberstellung der Wellentheorie von Bjerknes und der Tropfentheorie von Exner hervorzuheben. Im 3. Kapitel „Das Wandern des Wetters" wären die Untersuchungen von Ficker über primäre und sekundäre Druckwellen zu erwähnen. Das letzte Kapitel „Die Vorhersage des jahreszeitlichen Wetters" schneidet das Problem der Langfristprognose an, und zwar auf Grund von Korrelationen verschiedener Gebiete unserer Erdoberfläche. Da gerade auf diesem Gebiete in den letzten Jahren durch Aufsuchen von Periodizitäten der verschiedenen meteorologischen Elemente sehr eifrig gearbeitet wurde, wären hier einige Ergänzungen notwendig, wiewohl gesagt werden muß, daß die praktische Verwertung der hierbei gefundenen Ergebnisse noch stark umstritten ist.

Die Art der Darstellung macht das Buch wertvoll für jeden Physiker, besonders möchte ich dasselbe den Lehrern an den Mittelschulen empfehlen. Hervorzuheben wäre noch die gute Ausstattung des Buches mit schematischen Bildern und Wetterkartenbeispielen.

Peregrin Zistler.

Lichtbiologie und Lichttherapie. Eine Vortragsreihe, veranstaltet gelegentlich der Gründungstagung der Gesellschaft für Lichtforschung. Herausgegeben von Prof. Dr. Hans Meyer. Gr. 8°. VIII u. 441 S. Mit 193 Abb. Berlin u. Wien, Urban & Schwarzenberg. 1928. M. 37.50.

In 47 Vorträgen werden in diesem Sonderdruck der „Strahlentherapie" die physikalischen, chemischen und biologischen Grundlagen der Lichtforschung und die medizinischen Anwendungsmöglichkeiten der ultraroten, sichtbaren und ultravioletten Strahlung behandelt und zum Teil diskutiert. Vorträge rein physikalischer Natur orientieren über das Wesen des Lichtes (Grebe), über die verwickelten Strahlungsvorgänge in der Atmosphäre (Linke), über die Bedeutung der atmosphärischen Polarisationsphänomene für die Bestimmung des Reinheitsgrades der Erdatmosphäre (Jensen), über die Meteorologie im Dienste der Klimaforschung (Georgi), über Ultravioletttstrahler und -filter (Dannmeyer), über eine neue Methode der Lichtmessung mittels des Mekapionprinzips, d. h. Spannungsmessung mit Hilfe der Elektronenröhre (Strauß). Von den biologischen Vorträgen ist hier hervorzuheben das Referat von Hausser über den Einfluß der Wellenlänge in der Strahlungsbiologie und ferner das Referat von Reiter und Gabor, welche die Versuche, die Gurwitsch zur Entdeckung der sog. mitogenetischen Strahlung führten, wiederholten und die Wellenlänge dieser, bei der Zellteilung entstehenden Strahlung exakt bestimmten.

Die Lektüre ist für den strahlungsbiologisch interessierten Physiker lohnend; sie lehrt, welche mühevolle Arbeit auch auf diesem Gebiete schon geleistet und noch zu leisten ist. Literaturhinweise sind reichlich vorhanden, ebenso ein ausführliches Register.

Albrecht.

R. Keller und J. Gicklhorn, Methoden der Bioelektrostatik. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden herausgegeben von Geh. Med.-Rat Prof. Dr. Emil Abderhalden. Abt. V, Teil 2. Heft 11 (Lfg. 262). Gr. 8°. Mit 27 Fig. Berlin und Wien, Urban und Schwarzenberg. 1928. Geh. RM. 5.—.

Die von R. Keller begründete „Bioelektrostatik" stellt sich im Gegensatze zu der üblichen Elektrophysiologie, die sich in erster Linie mit der Verteilung, der Veränderung und den Ursachen der elektrischen Ströme im lebenden Organismus beschäftigt, die Aufgabe, die Verteilung der Potentiale, bzw. der Ladungen im Organismus als das Primäre gegenüber den elektrischen Strömen, experimentell zu erforschen. Sie behauptet, daß jedes Organ, jede Zelle und jeder Zellbestandteil nach Größe und Vorzeichen bestimmte Ladungen trage, die unter konstanten physiologischen Bedingungen konstant bleiben

Digitized by Google

und sich mit der Änderung dieser Bedingungen gesetzmäßig verändern. Als unmittelbare Folgerung dieser elektrischen Struktur der Organismen wird die histologische Färbung, das heißt die Sichtbarmachung von Strukturen durch Behandlung mit Farbstoffen, insbesondere die vitale Färbung erklärt, indem die geladenen Farbstoffpartikel an die entgegengesetzt geladenen Orte durch die starken Potentialgefälle im Organismus hingezogen und dort festgehalten werden sollen. Ferner wird auch diesen Feldern eine entscheidende Rolle beim normalen Stofftransport im Organismus und dem Funktionieren wichtiger Organe zugeschrieben.

Die vorliegende Schrift enthält nach einer kurzen, theoretischen Einleitung in ihrem allgemeinen Teil eine sehr klar gehaltene und eingehende Beschreibung der physikalischen Methoden, die von den Autoren und einer Reihe von Mitarbeitern verwendet werden, um einerseits die elektrische Struktur der Organismen zu erforschen, anderseits die histologischen Färbungen planmäßig zu gestalten. Hier sind zu erwähnen die elektrometrischen Methoden zur direkten Messung der Zellpotentiale von Peterfi und Ettisch, die Methoden zur Bestimmung des Ladungssinnes und der Teilchengröße von Farbstoffpartikeln, sowie die Methode zur Messung der DEK. gut leitender Flüssigkeiten des Referenten und die wichtigsten Resultate dieser Methoden für die Bioelektrostatik. Hierauf folgt eine Beschreibung der sinnreichen, ebenfalls auf physikalischen Prinzipien beruhenden Methoden von Gicklhorn zur vitalen Färbung von Pflanzen und zur Messung der gerichteten Permeabilität von tierischen Häuten.

An den allgemeinen physikalisch-methodischen Teil schließt sich ein spezieller, mehr biologisch orientierter Teil an, der vor allem besonders eingehende Tabellen über die physikalisch-biologische Charakteristik der wichtigsten Farbstoffe, ferner eine geistvolle Hypothese von Keller enthält, die beobachtete Doppelbrechung gewisser Zellbestandteile aus dem Kerreffekt in den elektrischen Feldern des Organismus zu erklären. Leider vermißt man eine, wenigstens beispielsweise, genaue Beschreibung des Vorganges, wie man mit Hilfe der physikalischen Methoden vorzugehen hat, um etwa die Färbung eines bestimmten Organes rationell durchzuführen, wie es die Autoren bei ihren bekannten Vitalfärbungsversuchen wirklich getan haben. Fürth.

Berichtigung

zu der Arbeit „Veränderungen im Widerstand beim Spannen von Nickeldraht" von J. B. Seth und Chetan Anand. Diese Zeitschr. **29**, 951—952, 1928.

Auf Seite 951, 2. Spalte, Zeilen 4 bis 2 von unten sollen die Worte: „wenn die Dehnung 15 Proz. der totalen . . . . . beträgt" gestrichen werden.

Tagesereignisse.

Ergebnis des Preisausschreibens über einen Apparat zur Schnellbestimmung des Wassergehaltes von Braunkohle. Zu dem vom Deutschen Braunkohlen-Industrie-Verein, Halle (Saale), gemeinsam mit dem Ostelbischen Braunkohlen-Syndikat, Berlin, dem Mitteldeutschen Braunkohlen-Syndikat, Leipzig, und dem Rheinischen Braunkohlen-Syndikat, Köln, erlassenen Preisausschreiben über ein Verfahren zur Schnellbestimmung des Wassergehaltes von Braunkohle, dessen Bedingungen in dieser Zeitschrift **29**, 352, 1928 bekannt gegeben worden sind, waren insgesamt 57 Bewerbungen eingegegangen. Aus dieser Zahl wurden 9 Bewerbungen in die engere Wahl genommen und am 10. Dezember im Physikalischen Institut der Bergakademie Clausthal von den betr. Bewerbern in Gegenwart des Prüfungsausschusses praktisch vorgeführt. Auf Grund des Ergebnisses dieser praktischen Durchprobung hat der Prüfungsausschuß am 11. Dezember folgende Preise anerkannt:

1. RM. 2000.— dem Frankfurter Forschungsinstitut für Getreidechemie G. m. b. H., Frankfurt a. M., für seine unter dem Kennwort „Deka" eingereichte Bewerbung.
2. RM. 2000.— Bergwerksdir. Trauthwein, Grube Henriette N. L., für seine unter dem Kennwort „Brikettmeistersfreude" eingereichte Bewerbung.
3. RM. 1000.— Dr. Kubierschky, Eisenach, für seine unter dem Kennwort „Suchet so werdet ihr finden" eingereichte Bewerbung.
4. RM. 500.— Dr. Müller, Böhlen, für seine unter dem Kennwort „Durch Titration" eingereichte Bewerbung.
5. RM. 500.— Privatdozent Dr. Fischbeck und Dr. Einecke, Tübingen, für ihre unter dem Kennwort „Kaltextraktion" eingereichte Bewerbung.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Berlin Dr. Erwin Meyer für Technische Akustik, an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Ing. Ulrich Dehlinger für angewandte Physik, an der Universität München Dr. Wolfgang Grossmann für anorganische Chemie, an der Universität Berlin Dr. Robert Remak für Mathematik und Dr. Ferdinand Trendelenburg für Physik.

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität Leipzig Dr. Josef Kapfhammer zum a. o. Professor für physiologische Chemie an der Universität Freiburg (Br.), der Privatdozent an der Universität Breslau Studienrat Dr. Ferencz Jüttner (theoretische Physik), die Privatdozenten an der Universität Bonn Reinhold Mecke (Physik) und Heinrich Rheinboldt (Chemie) zu a. o. Professoren an den gleichen Hochschulen.

Gastvorlesungen: Der ord. Professor der Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Ing. Reinhold Rüdenberg über neue Forschungsgebiete der Elektrotechnik am Massachusetts Institute of Technology in Cambridge U. S. A.

Ehrung: Verliehen den ord. Professoren an der Universität München Dr. Heinrich Tietze (Mathematik), Dr. Oskar Perron (Mathematik) und Dr. Aug. Schmauß (Meteorologie) der Titel Geheimer Regierungsrat.

Gestorben: Der frühere ord. Professor für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Graz Hofrat Dr. Rudolf Andreasch.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Digitized by Google

MAR 8 1929

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 13.70 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 11.20, im Ausland $ 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Reichsmark —.35, Beilagen mit Reichsmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 2. Ausgegeben am 15. Januar 1929. Nr. 774. Printed in Germany. 30. Jahrgang.

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

A. Gyemant, Die elektrische Festigkeit flüssiger Isolierstoffe. S. 33—58.

Originalmitteilungen:

E. Rüchardt, Eine einfache Methode zur Bestimmung von $\frac{C_p}{C_v}$. S. 58—59.

R. Thaller, Über einen Fall von direktem Übergang der unselbständigen zur selbständigen Elektrizitätsleitung in stark ionisierten Gasen von hohem Druck. S. 59—61.

Besprechungen:

C. W. Oseen, Neuere Methoden und Ergebnisse der Hydrodynamik. S. 61—63.

A. Fraenkel, Einleitung in die Mengenlehre. S. 63.

J. Plassmann, Himmels-Almanach für das Jahr 1929. S. 63.

K. Menger, Dimensionstheorie. S. 63—64.

Berichtigungen. S. 64.

Tagesereignisse. S. 64.

Personalien. S. 64.

Angebote. S. 64.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Digitized by Google

SOEBEN ERSCHIEN:

RÖNTGENSPEKTROSKOPIE
UND
KRISTALLSTRUKTURANALYSE

VON

DR. ARTHUR SCHLEEDE UND DR. ERICH SCHNEIDER

I. Band. Gr.-Oktav. Mit 249 Figuren und 57 Tabellen im Text. VIII, 336 S. M. 18.50, in Leinen geb. M. 20.—

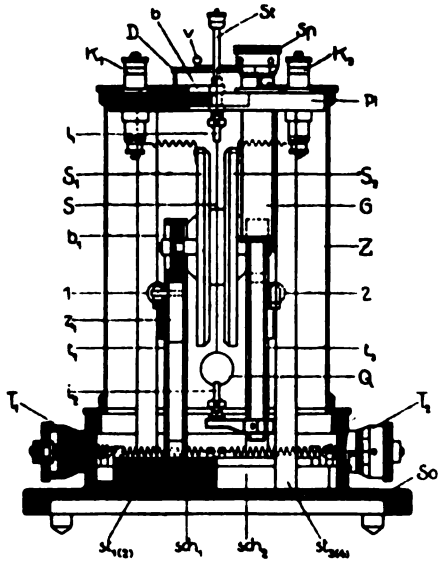
II. Band. Gr.-Oktav. Mit 553 Figuren und 40 Tabellen im Text. Etwa 22 Bogen. Etwa M. 20.—, in Leinen geb. etwa M. 22.—

Das vorliegende Werk behandelt — auf einem Minimum von Voraussetzungen aufbauend — Theorie und Praxis der Röntgenspektroskopie und Kristallstrukturanalyse. Die außerordentliche Bedeutung, die diese Methoden für Physik, Chemie, physikalische Chemie und Kristallographie erlangt haben, ist bekannt, und niemand, der auf den genannten Gebieten tätig ist, wird diese Hilfsmittel in Zukunft entbehren können. Zu ihrer Beherrschung ist jedoch eine so große Zahl verschiedenartigster Kenntnisse und Fertigkeiten (Röntgenstrahlen, Hochspannung, Vakuum, Atomtheorie, Kristallstrukturlehre usw.) erforderlich, daß es denen, die Röntgenspektroskopie oder Kristallstrukturanalyse auf irgendein Spezialproblem anwenden wollen, zur gründlichen Einarbeitung zumeist an Zeit gebricht. Hier will das Werk von Schleede und Schneider eingreifen, indem es den Gegenstand sowohl nach der praktischen als auch nach der theoretischen Seite möglichst erschöpfend behandelt.

Wir liefern einen ausführlichen Prospekt unter Bezugnahme auf diese Anzeige kostenlos

WALTER DE GRUYTER & CO., BERLIN W 10, GENTHINER STRASSE 38

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn
MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923. Seite 166—170

Katalog 30, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 2 | 15. Januar 1929 | 30. Jahrgang

Redaktionsschluß für Nr. 4 am 10. Februar 1929.

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

A. Gyemant, Die elektrische Festigkeit flüssiger Isolierstoffe. S. 33.

Originalmitteilungen:

E. Rüchardt. Eine einfache Methode zur Bestimmung von $\frac{C_p}{C_v}$. S. 58.

R. Thaller, Über einen Fall von direktem Übergang der unselbständigen zur selbständigen Elektrizitätsleitung in stark ionisierten Gasen von hohem Druck. S. 59.

Besprechungen:

C. W. Oseen, Neuere Methoden und Ergebnisse der Hydrodynamik. S. 61.

A. Fraenkel, Einleitung in die Mengenlehre. S. 63.

J. Plassmann, Himmels-Almanach für das Jahr 1929. S. 63.

K. Menger, Dimensionstheorie. S. 63.

Berichtigungen. S. 64.

Tagesereignisse. S. 64.

Personalien. S. 64.

Angebote. S. 64.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die elektrische Festigkeit flüssiger Isolierstoffe.

Von A. Gyemant.

Mit 1 Abb.

Inhaltsübersicht.

1. Begriffsbestimmung und Stoffeinteilung.

I. Einfluß der isolierenden Flüssigkeit auf die Durchschlagsfeldstärke.
   2. Chemische Konstitution.
   3. Physikalische Struktur.

II. Einfluß der elektrischen Beanspruchung.
   4. Feldverteilung.
   5. Elektrodenabstand.
   6. Elektrodenbeschaffenheit.
   7. Leitwert.
   8. Zeitliche Vorgänge.

III. Einfluß physikalischer Zustandsgrößen.
   9. Temperatur.
   10. Druck.

Literatur-Zusammenstellung.

1. Begriffsbestimmung und Stoffeinteilung.

Die primäre Größe, welche bei einem Durchschlagsversuch gemessen wird, ist die Durchschlagsspannung. Wenn man von dieser ursprünglichen Größe eine andere, nämlich die maximale Feldstärke ableiten und diese zweite in den Vordergrund zu stellen pflegt, so geht man dabei von der Vorstellung aus, daß die Bedingung des Durchschlags gleichbedeutend ist mit dem Erreichen einer Grenzfeldstärke.

Dem ist aber nicht so, denn das Erreichen einer Grenzfeldstärke ist zwar eine notwendige, jedoch nicht hinreichende Bedingung des Durchschlags. Was noch dazu gehört, mit anderen Worten, wie die genaue Bedingung lautet, ist aber noch nicht bekannt. Es sind insbesondere energetische Beziehungen, die noch dahinter stecken. Die maximale Feldstärke kann unmöglich genügen, wenn sie sich auf einen Punkt beschränkt: der Raum, in welchem sie herrscht, muß eine gewisse Ausdehnung, und zwar sowohl der Länge, wie dem Querschnitt nach besitzen, ebenso die Zeitdauer des Einwirkens. Das folgt unzweifelhaft aus der Abhängigkeit der Durchschlagsfeldstärke von der Elektrodenkrümmung, dem Elektrodenabstand, und der Dauer des Einwirkens.

Unter diesen Umständen ist die Betrachtung einer Durchschlagsfeldstärke, als einer wesentlichen Größe nicht ganz berechtigt, jedenfalls nicht ohne Willkür. Wenn z. B. die Durchschlagsfeldstärke mit dem Elektrodenabstand variiert, so könnte man entschieden mit demselben Recht die Durchschlagsspannung als primäre Größe behandeln. Nur die angenäherte Konstanz einer Durchschlagsfeldstärke hat dazu geführt, daß man diesen Begriff an die Spitze der Betrachtungen stellt. Es ist also unsere Wissenschaft in dieser Beziehung etwas provisorisches, was noch unbedingt abgeändert werden wird.

Digitized by Google

Die vorläufige Fassung lautet dann — insbesondere auf Flüssigkeiten spezialisiert — folgendermaßen. (Das bisher Gesagte gilt nämlich für alle Aggregatzustände.)

Man definiert eine Durchschlagsfeldstärke für eine ganz bestimmte Anordnung, deren einzelne Bestimmungsstücke alle gegeben sind. Und zwar definiert man als solche jene räumlich und zeitlich auftretende maximale Feldstärke, bei welcher die angelegte Spannung zusammenbricht oder aber sich ein dauernder Lichtbogen ausbildet, falls der erforderliche Strom nachgeliefert wird. Die Definition besagt also, daß bei inhomogener Feldverteilung, wie das ja bei den meisten praktisch vorkommenden Fällen vorliegt, immer die maximale Feldstärke in Betracht zu ziehen ist. Ebenso ist bei Wechselspannung der Maximalwert einzusetzen. Und endlich wird als Durchschlag der endgültige Zusammenbruch des Dielektrikums bezeichnet, etwaige Vorentladungen werden danach ausgeschaltet.

Das Ziel der physikalischen Forschung besteht nun zunächst darin, die Abhängigkeit dieser Größe von allen Bestimmungsstücken experimentell und theoretisch festzulegen. Erst wenn es gelingt, die Analyse so weit zu treiben, daß der Einfluß aller äußeren bestimmenden Faktoren bekannt ist, kann man daran gehen, statt der provisorischen Größe der Durchschlagsfeldstärke, eine oder wahrscheinlich mehrere theoretisch einwandfreie Größen abzuleiten, welche erst den Charakter von Materialkonstanten haben werden. Soweit ist man aber heute, besonders bei Flüssigkeiten, noch lange nicht. Und das liegt wieder an folgendem. Wenn man auch Druck, Temperatur, Feldform usw. soweit wie möglich konstant hält, die zu untersuchenden Objekte soweit wie möglich reinigt, dann wird die gemessene Durchschlagsfeldstärke bei ein und derselben Flüssigkeit immer noch beträchtlich schwanken, wenn man etwa Angaben verschiedener Autoren vergleicht. Von einem wirklich verläßlichen Zahlenmaterial, wie das etwa für den spezifischen Widerstand einer bestimmten Lösung, oder die Funkenspannung einer bestimmten Kugelanordnung in Luft vorhanden ist, kann unter diesen Umständen überhaupt nicht die Rede sein.

Dazu kommt noch, daß die Angaben eines und desselben Autors über eine bestimmte Anordnung auch nicht zu einer bestimmten Zahlenangabe führen. Die einzelnen Werte zeigen untereinander eine ziemlich starke Streuung. Diese läßt sich zwar bei sehr sorgfältigem Arbeiten herunterdrücken, aber meistens ist sie doch sehr stark vorhanden, so daß von einer sicheren Zahl nicht gesprochen werden kann. Die Tatsache der Streuung beweist das Vorhandensein von noch nicht bekannten bestimmenden Faktoren, die zugleich in dem Versuchsobjekt wenig definiert sind, ähnlich wie etwa beim Isolationswiderstand; derselbe ist auch keine genau festzustellende Zahl, weil die Anzahl der Ladungsträger im Material viel zu wenig definiert, im Gegenteil, sehr veränderlich ist. In unserem Fall sind es höchstwahrscheinlich winzige Einlagerungen einer zweiten Phase in Emulsions- oder Suspensionsform, sodann insbesondere Unregelmäßigkeiten der Elektrodenoberfläche, welche viel zu starken Einfluß auf die Durchschlagsfestigkeit haben und so ihre Konstanz trüben.

Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß die Streuung vielfach einen ausgesprochenen Gang hat. Derselbe hängt mit irreversiblen Veränderungen zusammen, die bei sich wiederholenden Beanspruchungen in dem Dielektrikum auftreten. Dadurch fällt die Möglichkeit fort, durch Mittelung aus einer möglichst großen Anzahl von Einzelwerten eine brauchbare Größe zu erhalten, wenngleich diese Methode unter gewissen Vorsichtsmaßregeln doch vielfach angewendet wird.

Immerhin ist aus dem Gesagten ersichtlich, daß das Idealziel, nämlich für eine bestimmte Flüssigkeit ein wirklich brauchbares Zahlenmaterial zu erhalten, noch nicht in greifbarer Nähe liegt. Der Hauptgrund ist wie gesagt der, daß man die letzten, wesentlich mitbestimmenden Faktoren noch nicht genügend kennt und sie dementsprechend in der Versuchsanordnung nicht genau festlegen kann. Dies ist die wichtigste Lücke, die noch zu füllen ist.

Solange wir nicht soweit sind, bleibt als einzige Möglichkeit zum Vorwärtskommen die Untersuchung der Abhängigkeit der Durchschlagsfeldstärke, wenigstens von jenen Faktoren, die uns genau bekannt sind. Und zwar hauptsächlich experimentell, dann aber auch theoretisch, indem man diese Abhängigkeit durch bestimmte Annahmen über den Mechanismus des Durchschlags physikalisch deutet und mathematisch ausdrückt. Alle diese Theorien werden aber nur Teilansätze provisorischer Art sein, da sie von der unzureichenden Annahme ausgehen, daß es nur auf das Erreichen einer Durchschlagsfeldstärke ankommt.

Der experimentelle Teil der Forschung ist in diesem Gebiet weiter fortgeschritten, als der theoretische. Dies nimmt auch nicht Wunder, wenn man bedenkt, daß auch die so gesichert scheinende Townsendsche Theorie für Gase neuerdings durch Rogowski ins Schwanken gebracht wurde. Für Flüssigkeiten dürften ja die theoretischen Unterlagen noch schwieriger liegen, als für Gase. Immerhin liegen verschiedene Versuche in dieser Richtung vor.

Digitized by Google

Das vorhandene Material soll im folgenden in drei Hauptgruppen eingeteilt werden. Die erste umfaßt den Einfluß des Isoliermaterials selbst. Es kommen dabei sowohl die chemische, wie die physikalische Zusammensetzung des Materials in Frage.

Die zweite Gruppe umfaßt die Faktoren der elektrischen Beanspruchung: die Feldverteilung, den Elektrodenabstand, die Elektrodenbeschaffenheit, den begleitenden Ableitungsstrom und die Zeitdauer der Beanspruchung.

Die dritte Gruppe umfaßt die begleitenden physikalischen Zustandsgrößen, als da sind Druck und Temperatur. Jeder Abschnitt behandelt zusammen die experimentellen und theoretischen Ergebnisse der bisherigen Forschung.

I. Einfluß der isolierenden Flüssigkeit auf die Durchschlagsfeldstärke.

2. Chemische Konstitution.

Man bemerkt, daß es sich in diesem Abschnitt gerade um den Punkt handelt, nämlich um das Auffinden einer Materialkonstante, dessen Beantwortung nach dem Gesagten nur in den ersten Anfängen steckt. Es ist daher nicht vieles zu erwarten.

Als erste Erfahrungstatsache mag der Satz aufgestellt werden, daß die Größenordnung der Durchschlagsfestigkeit bei allen isolierenden Flüssigkeiten dieselbe ist. Eine Veränderlichkeit um viele Zehnerpotenzen, wie man sie etwa beim Isolationswiderstand der verschiedenen Körper vorfindet, ist hier nicht vorhanden. Die Durchschlagsfestigkeit bewegt sich etwa auf dem Gebiet 100—1000 kV/cm.

Diese Grenzen sind natürlich nicht feststehend. Die obere Grenze befindet sich mit fortschreitender Entwicklung ständig im schwachen Steigen. Je reiner die verwendeten Stoffe sind, um so höhere Werte erhält man. Dies beweist auch schon, daß die Zahlen von heute nicht viel besagen, sie beziehen sich gerade auf den heute erreichbaren maximalen Reinheitsgrad der Stoffe, sind aber nicht von absolutem Wert. Als Vergleichszahlen sind sie natürlich brauchbar.

Der Grund dieser Einheitlichkeit wird natürlich darin zu suchen sein, daß es bei dem elektrischen Zusammenbruch von Flüssigkeiten hauptsächlich auf eine Eigenschaft desselben ankommt, welche bei allen quantitativ von derselben Größenordnung ist. Nun ist zwar eine allgemeingültige Theorie nicht vorhanden, soviel scheint aber sicher zu sein, daß die Annahme einer innermolekularen Aufspaltung wohl nicht wahrscheinlich ist. Dazu wären viel höhere Kräfte erforderlich, als die bisherigen Durchschlagsfestigkeiten sind. Viel wahrscheinlicher ist es, daß der intermolekulare Bau durchbrochen wird. Mit anderen Worten, es kommt hauptsächlich auf die physikalischen Eigenschaften der Stoffe an und nicht unmittelbar auf ihre chemische Gruppierung.

Eine vom Verf. herrührende Theorie, die noch an anderer Stelle geschildert wird, erklärt hauptsächlich die Kapillarkonstante als maßgebende Eigenschaft und an zweiter Stelle die Viskosität. Erstere ist ein Maß des Zusammenhalts der Molekeln und mit ihr muß offenbar die Durchschlagsfestigkeit ansteigen. Da die Kapillarkonstante bei allen Flüssigkeiten von derselben Größenordnung ist (20 bis 70 abs.), so ist damit der eingangs genannte Satz erklärt.

Die Viskosität erschwert den schnellen Ausgleich von kurzdauernden Störungen und setzt somit die Durchschlagsfestigkeit herab. Daraus erwächst der zweite allgemeingültige Satz, wonach unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen viskösere Flüssigkeiten geringere Festigkeit haben, als wenigviskös. Im allgemeinen haben tatsächlich Öle eine geringere Festigkeit, als die leichtflüssigen organischen Stoffe.

Außer diesen beiden allgemeinen Tatsachen glauben wir aber nicht, daß es möglich wäre Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Durchschlagsfestigkeit aufzuweisen. K. Przibram (1) hat versucht, einen solchen Zusammenhang aufzufinden und kam dabei zu dem Ergebnis, wonach in homologen Reihen die Durchschlagsfestigkeit mit zunehmender Kettenlänge abnimmt, Eintritt von Halogenatomen, Aminogruppen oder von Sauerstoffverbindungen die Durchschlagsfestigkeit erhöht. Dieses Ergebnis ist aber seither keineswegs bestätigt.

Wie gering der Einfluß der chemischen Natur des Isolators ist, beweist die Tatsache, daß destilliertes Wasser, als anorganischer Körper und guter Leiter nach A. Heydweiller (2) eine Festigkeit von etwa 52 kV/mm hat, also eine Festigkeit wie andere organische Körper. Auch M. Wien (3) konnte in seinen neuen Versuchen wäßrige Lösungen bis zu sehr hoher Feldstärke belasten, als Beweis, daß die Durchschlagsfestigkeit ebenfalls hoch liegt, wenn auch vielleicht nicht so hoch, wie Heydweiller es angibt. Neuere Versuche von E. Marx (s. Abschnitt 8) sprechen in demselben Sinne.

Aus der Literatur seien folgende vergleichende Zahlen bzw. verschiedener Flüssigkeiten herangezogen. Es sei nochmals betont, daß die Angaben verschiedener Autoren in keiner Weise miteinander vergleichbar sind.

Digitized by Google

E. Arnold (4) nennt folgende Zahlen:

Material	Durchschlagsfestigkeit in kV/cm
Schmieröl	15
Isolierlack	50
Terpentinöl	65
Leinöl	80
Paraffin (geschmolzen)	80
Transformatorenöl	90

(In den meisten Tabellen dieser Darstellung bringen wir an der letzten Stelle auf 0 oder 5 abgerundete Zahlen. Eine größere Genauigkeit ist nicht am Platze.)

Die Angaben liegen alle äußerst niedrig, es handelt sich wahrscheinlich um ungereinigte Produkte.

Eine Versuchsreihe von J. Almy (5) lautet folgenderweise:

Isolierstoff	Durchschlagsfestigkeit in kV/cm
Terpentinöl	250
Xylol	410
Benzol	530
Petroleum	580

J. Sorge (6) im Schumannschen Institut fand folgende Reihenfolge:

Flüssigkeit	Durchschlagsfestigkeit in kV/cm
Hexan	430
Benzin	450
Xylol	470

Als Beweis für den zweiten Satz, den schon J. Flight (7) aufgestellt hat, möge eine von ihm angeführte Tabelle an Ölen wiedergegeben werden:

Viskosität	26	12	10
Durchschlagsfestigkeit in kV/cm	130	150	190

Unsere beiden Sätze finden in allen diesen Zahlen eine rohe Bestätigung. Weiteres Zahlenmaterial aufzuzählen ist überflüssig, da ihnen wie gesagt, nur relative Bedeutung zukommt.

3. Physikalische Struktur.

Die Frage nach der physikalischen Zusammensetzung einer Flüssigkeit könnte auf den ersten Blick widersinnig erscheinen. Eine Struktur kommt im allgemeinen nur festen Körpern zu. In der Tat hat die Frage bei einer absolut reinen Flüssigkeit keinen Sinn. Nur wenn irgendwelche Bestandteile in Form von Suspensions- oder Emulsionsteilchen darin enthalten sind, kann man von einer Struktur reden. Dies ist aber oft der Fall, wenn auch nicht immer absichtlich.

Sind aber in der isolierenden Flüssigkeit auch nur ganz wenig Teilchen enthalten, so werden diese nach Anlegung des Feldes infolge ihrer höheren Dielektrizitätskonstante an die Stelle höchster Feldstärke wandern. So hat man gerade an den Stellen, die für die Festigkeit in Betracht kommen, eine verhältnismäßig große Dichte dieser Teilchen.

Im allgemeinen konnte man zu folgenden Folgerungen kommen:

a) Verschiedene Einlagerungen, wie z. B. Fasern, sind von keinem Einfluß, sofern sie trocken sind. Sie sammeln sich zwar auch an, und bilden vielfach direkte Brücken zwischen den Elektroden, sind aber, da sie auch isolierende Eigenschaften haben, unschädlich.

b) Sind die Fasern feucht, oder sind direkt Wassertröpfchen in Emulsionsform in der Flüssigkeit vorhanden, so wirken sie herabsetzend auf die Durchschlagsfestigkeit. Dies äußert sich einmal in dem Auftreten sog. Vorentladungen. Das sind Funkendurchgänge, welche jedoch nicht zum ständigen Durchbruch führen. Der Funken wird nicht intensiv genug unterhalten, er bricht zusammen und die Flüssigkeit strömt rasch zur Funkenbahn hin, so daß der Ursprungszustand wiederhergestellt ist.

Der Grund dafür liegt darin, daß wenige gut leitende Teilchen die Vorentladung veranlaßt haben, durch Verdampfung aber rasch aus dem Feld entfernt werden. Da sie aus dem Nachbargebiet nur mit endlicher Geschwindigkeit in das Feld hineinströmen, so kommt es nur von Zeit zu Zeit zu wiederholten Vorentladungen, die unter Umständen auch ganz aufhören können. Es liegt dann eine Selbstreinigung des Isolators vor.

Es sei übrigens erwähnt, daß auch noch andere Umstände zu Vorentladungen führen können, so, wenn die Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum viel Luft adsorbiert enthält. Diese Verhältnisse werden in Abschnitt 6 abgehandelt.

c) Ist der Gehalt des Isolators an Wasserteilchen (in Tröpfchen oder Faserform) groß genug, dann kommt es nicht zu Vorentladungen, vielmehr wird schon bei der geringen Spannung der endgültige Zusammenbruch herbeigeführt, die Durchschlagsfestigkeit der Flüssigkeit nimmt daher ab.

Andere Bestandteile, außer von Fasern von geringer Dielektrizitätskonstante und Wassertropfen kommen in der Praxis nicht vor, hätten daher höchstens theoretisches Interesse. Bei öfters wiederholten Durchschlägen kann es auch zur Bildung von Rußteilchen kommen, die ihrerseits zur Bildung leitender Brücken führen können.

Digitized by Google

Es sollen nun wieder einige Literaturangaben zur Beleuchtung des eben Gesagten herangezogen werden.

Almy (5) hat Xylol in verschiedener Weise vorbehandelt und dabei folgende Festigkeiten erhalten. (Funkenstrecke 0,4 mm.)

Art der Vorbehandlung	Durchschlagsfeldstärke in kV/mm (Maximalwerte)
Unbehandelt	19
Filtration durch Seide .	30
„ „ Tonzelle	64

H. Zipp (8) hat Transformatorenöl bei verschiedener Temperatur während einer Stunde getrocknet und dadurch die Festigkeit des Öls erhöht.

Temperatur in C	Durchschlagsfeldstärke in kV/cm
80	138
90	140
100	145
110	149

Weitere Erhöhung der Trocknungstemperatur bewirkte Abnahme der Durchschlagsfeldstärke infolge sekundärer Veränderungen im Öl, Verbrennung usw.

Ähnlich wirkt die Dauer des Trocknens:

Trocknungsdauer in Stunden (110°)	Durchschlagsfeldstärke in kV/cm
0	138
1	144
2	147
3	148
4	149

Sehr eingehend hat W. Spath (9) den Einfluß von fremden Bestandteilen auf die Durchschlagsfeldstärke von Transformatorenöl untersucht. Seine Untersuchungen lassen sich tabellarisch folgendermaßen zusammenfassen:

Behandlungsmethode des Öls	Durchschlagsfeldstärke in kV/cm Elektr. Abst. 4 mm
Unbehandelt	50
In der Ölschleuder geschleud.	70
2 Stund. aus 115° C erwärmt, durch Haarsieb filtriert . . .	100
3× durch Filtrierpapier filtr. . .	130
Durch Spezialfilter (Zeiss) filtr.. dann 4 St. a. 115° erwärmt	200
Dasselbe, jedoch Filtrationstemp. 60° C	340

In ähnlicher Weise hat den Einfluß der Beimengungen F. Schröter (10) untersucht, wobei verschiedene Filterarten ausprobiert worden sind:

Behandlungsart	Durchschlagsfeldstärke in kV/cm
Unbehandeltes Öl	50
Tonzellenfilter	120
Zentrifuge	130
Papierfilter	160
Membranfilter	180
Gehärtetes Filter (einmal)	230
Gehärtetes Filter (zweimal)	330

K. Dräger (11) hat neben den schon erwähnten Methoden auch noch die elektrische Reinigung herangezogen, indem er hohe Gleichspannung angelegt hat. Durch Kataphorese wanderten die Teilchen an die Kathode, da sie positiv geladen sind. Das elektrisch gereinigte Öl hatte eine Durchschlagsfestigkeit bis über 600 kV/cm.

Einige Autoren, so auch Spath in der zitierten Arbeit (9) versuchten die Abhängigkeit der Durchschlagsfestigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt quantitativ zum Ausdruck zu bringen. Man erhält eine sehr charakteristische Kurve, indem mit steigendem Wassergehalt die Durchschlagsfestigkeit anfangs sehr rasch, dann sehr langsam abnimmt. Wir erörtern diese Verhältnisse hier, da es sich nicht etwa um chemisch gelöstes Wasser, vielmehr um richtige Emulsionen handelt, wie das mikroskopisch festgestellt werden kann.

Das Charakteristische erhellt z. B. aus folgender Tabelle, welche aus einer Arbeit von F. Peek (12) entnommen wurde.

Wassergehalt in Promille	Durchschlagsfeldstärke in kV/cm
0.0	130
0.1	40
0.2	35
0.3	30
0.4	27
0.5	25

Einen ähnlichen Verlauf hat auch die Spathsche Kurve, ferner die von R. Friese (13).

Verf. (14) hat den Versuch gemacht, diesen charakteristischen Gang theoretisch abzuleiten. Der Gedankengang hierbei war folgender. Die Wassertropfen, welche kugelförmig gedacht sind, sind als Einlagerungen hoher Dielektrizitätskonstante aufzufassen. Sie erleiden daher einen Zug in Richtung des Feldes, da ihre Polarisation mit zunehmender Streckung zunimmt. Andrerseits sind die Teilchen bestrebt, eine möglichst geringe Oberfläche einzunehmen. Die beiden Bestre-

Digitized by Google

bungen sind entgegengesetzt und so wird sich ein Zustand einstellen, bei dem sich beide Kräfte das Gleichgewicht halten.

Zahlenmäßige Durchführung der Theorie führt zu folgendem Ergebnis. Bezeichnet r den Radius der Wassertröpfchen, γ die Kapillarkonstante zwischen Wasser und Öl, $\mathfrak{E}$ die angelegte Feldstärke, dann besteht zwischen der Energie E eines Tröpfchens und der Exzentrizität e des durch die Streckung sich bildenden Rotationsellipsoides die Beziehung

$$E = 2\pi r^2\gamma\left[\left(\sqrt[3]{1-e^2} + \frac{\arcsin e}{e\sqrt[6]{1-e^2}}\right) - \frac{\frac{r\mathfrak{E}^2}{12\pi\gamma}}{\frac{1-e^2}{e^2}\left(\frac{1}{2e}\,ln\,\frac{1+e}{1-e} - 1\right)}\right].$$

Man hat nun $\frac{\delta E}{\delta e}$ zu bilden und den erhaltenen Ausdruck Null zu setzen, die so gewonnene Beziehung gibt den Zusammenhang zwischen e in der Gleichgewichtslage und $\mathfrak{E}$, der angelegten Feldstärke. Man erhält dann einen ziemlich linearen Zusammenhang zwischen der Feldstärke und der stattgehabten Streckung, indem beide gleichzeitig anwachsen.

Erfährt nun die Streckung einen so hohen Grad, daß die benachbarten Teilchen sich berühren können, dann tritt ein Zusammenfließen ein und es bildet sich ein leitender Kanal aus, was mit einem Kurzschluß, bzw. einem Durchschlag identisch ist. Je größer die Anzahl der Teilchen bei um so geringerer Feldstärke wird dieses Zusammenfließen erreicht. Man kann also die vorhin erörterte Peeksche Kurve berechnen. Diese Rechnung wurde für die bei Friese vorhandenen Verhältnisse ausgeführt, und mit dem Experiment verglichen. Das Ergebnis sei tabellarisch mitgeteilt:

Konzentration des Wassers in Promille	Durchschlagsfeldstärke in kV/cm beobachtet	berechnet
0,01	140	140
0,1	30	50
0,2	25	40
0,5	25	30
1,0	20	25

Die Zahlen sind hier (wie auch sonst in der Darstellung), abgerundet. Der Gang der beobachteten und berechneten Kurve ist derselbe, wie auch die absolute Größe der Zahlen.

Viele der aufgezählten Arbeiten enthalten auch Angaben darüber, daß die Streuung der gemessenen Werte mit zunehmender Reinigung abnimmt. Dies spricht in dem im ersten Abschnitt auseinandergesetzten Sinne, wonach die Streuung zum Teil von unkontrollierbaren Einflüssen seitens des Dielektrikums herrührt. Wir wollen aus der schon zitierten Arbeit von Schröter (10) einen Beleg hierfür anbringen. In folgender Tabelle steht der beobachtete Maximal- und Minimalwert in Prozenten von dem Mittelwert gerechnet.

Behandlungsart	Maximale Durchschlagsfeldstärke	Minimale Durchschlagsfeldstärke
Unbehandeltes Öl . .	200	50
Tonzellenfilter . . .	160	40
Zentrifuge	140	70
Papierfilter	160	60
Membranfilter	110	90
Gehärtetes Filter (einmal)	107	93
Gehärtetes Filter (zweimal)	106	93

Man sieht deutlich, wie die Streuung mit zunehmender Reinigung abnimmt.

In einer recht bemerkenswerten Arbeit von J. Hayden und W. Eddy (15) kamen jedoch die Verfasser zu einem anderen Ergebnis. Sie untersuchten nämlich eine recht große Menge des Öls, und zwar erzeugten sie 500 Durchschläge hintereinander, um die Natur der Streuung aufzuklären. Der sich an den Elektroden bildende Ruß wurde nach jedem Durchschlag fortgewischt. Die große Menge des Öls ermöglichte das Fortschwemmen etwaiger Verbrennungsprodukte. Verschiedene Elektrodenkombinationen wurden durchgemessen und für jede die Streuungsverteilungskurve aufgenommen. Sie erhielten auch bei weitgehend gereinigten Produkten verhältnismäßig starke Streuung (bis zu 24 Proz.) und kamen daher zum Ergebnis, daß die Streuung noch versteckterе Ursachen hätte, als die Verunreinigung, da eben letztere weitgehend beseitigt war.

Es soll nach diesen Autoren auch ein Wahrscheinlichkeitsmoment mitspielen, so daß die Streuung prinzipiell nicht zu vermeiden wäre. Man erhält einen Mittelwert, um welchen die anderen Werte nach einer Wahrscheinlichkeitskurve angeordnet sind. Bezeichnet x die prozentuale Abweichung vom Mittelwert und $y\,dx$ die Häufigkeit der vorhandenen Durchschlagswerte zwischen x und $x + dx$, so ist y von der Form

$$y = a e^{-bx^2}.$$

Allgemein ist diese Auffassung nicht durchgedrungen; wir kommen im 7. Abschnitt noch auf sie zurück.

Digitized by Google

Weiteren Momenten, welche die Streuung bewirken könnten, werden wir im Laufe der Darstellung noch begegnen, aber vollständig ist diese Lücke in unserer Kenntnis noch nicht gefüllt.

Neuerdings hat W. Zimmermann (16) die außerordentlich hohe Streuung bei verschiedenen Ölen durch eine große Anzahl von Versuchen dargelegt. Die Streuung beträgt bis 100 Proz. nach oben und 60 Proz. nach unten. Im allgemeinen findet er bei wiederholten Messungen eine Steigerung der Durchschlagsfeldstärke, infolge der schon erwähnten Selbstreinigung. Er diskutiert seine Ergebnisse besonders in Hinsicht auf die zur Zeit geltenden Prüfbestimmungen des VDE., welche seiner Ansicht nach den sehr erheblichen Schwankungen nicht genügend Rechnung tragen.

II. Einfluß der elektrischen Beanspruchung.

4. Feldverteilung.

In Fragen der Durchschlagsfestigkeit muß die Feldverteilung allgemein in zweifacher Weise in Betracht gezogen werden.

1. Ist der kürzeste Abstand zwischen den Elektroden d, so ist die Durchschlagsfeldstärke $\mathfrak{E}_D$ nur im Falle ebener Elektroden durch die Beziehung

$$\mathfrak{E}_D = \frac{V}{d}$$

gegeben, wo V die angelegte Spannung, bei der Durchbruch erfolgt. Im Falle gekrümmter Elektroden gilt diese einfache Beziehung nicht mehr. Da das Feld inhomogen ist, so ist es in der Nähe der Elektrode größer als $\frac{V}{d}$ und in der Mitte zwischen den Elektroden kleiner. Die Berechnung wechselt von Fall zu Fall, entsprechend der Elektrodenform. Am einfachsten behandelt man sie nach A. Schwaiger (17) tabellarisch in folgender Weise. Man führt einen Faktor, den sog. Ausnutzungsfaktor η ein, in dem Sinne, daß $\frac{V}{\eta d}$ dem Wert der höchsten Feldstärke bei einer bestimmten Anordnung entspricht. η ist demnach ein echter Bruch. Im Falle zweier Kugeln z. B. ist sein Wert von der Größe

$$p = \frac{r + d}{r}$$

abhängig, wo r = Kugelradius. Ebenso für den Fall, daß eine Kugel einer Ebene gegenübersteht. In folgender Tabelle bringen wir einen Auszug aus der Schwaigerschen Tabelle. Aus den geometrischen Daten der Anordnung berechnet man p und sucht das entsprechende η heraus. Dann ist

$$\mathfrak{E}_D = \frac{V}{\eta d}$$

Zwei-Kugelanordnung		Kugel gegen Ebene	
p	η	p	η
1	1	1	1
1,2	0,94	1,2	0,88
1,4	0,88	1,4	0,78
1,6	0,82	1,6	0,70
2	0,732	2	0,563
3	0,563	3	0,372
4	0,449	4	0,276
5	0,372	5	0,218
6	0,318	6	0,178
7	0,276	7	0,152
8	0,244	8	0,133
9	0,218	9	0,117
10	0,197	10	0,105

2. Das bisher Gesagte bezieht sich aber nur auf die Ermittlung der maximalen Feldstärke. Außerdem ist zu beachten, daß die so ermittelte Durchschlagsfeldstärke nun immer noch keine Konstante ist (nämlich unter sonst denselben Umständen, also bei gleicher Flüssigkeit, gleicher Temperatur usw.), sondern noch mit der Elektrodenkrümmung variiert.

Zur Belegung dieses Sachverhaltes mag zunächst eine Versuchsreihe von J. Sorge (6) genannt werden. Er hat Platte gegen Platte, Kugel gegen Kugel und Spitze gegen Spitze verglichen. Die bezüglichen Krümmungsradien sind 50, 3,5 und 0,5 mm. Der Abstand beträgt beim Hexan und Benzin 0,5, beim Öl 1 mm. Die Durchschlagsfeldstärken sind:

Krümmungsradius	Hexan	Benzin	Öl
50 mm	390 kV/cm	330	250
3.5	450	380	260
0.5	470	390	310

Ziemlich weitgehende quantitative Untersuchungen liegen in dieser Beziehung von englischen Forschern vor. So wurde von der Electrical Research Association (18) folgende Versuchsreihe ausgeführt. Als Flüssigkeit dient weitgehend gereinigtes Öl. Die Zahlen geben die Durchschlagsfeldstärke in kV/cm an.

Entfernung in mm:	1.27	1,90	2,54	3,17	3,81
Kugelrad. in mm					
4,8	410	350	310	325	310
6,3	375	310	320	310	280
9.5	350	305	300	—	260
12,7	350	265	290	265	250

Wir betrachten nun je eine vertikale Kolonne, gültig für einen bestimmten Abstand und sehen, daß genau so, wie bei den Sorgeschen Versuchen,

Digitized by Google

die Durchschlagsfeldstärke mit zunehmender Krümmung zunimmt. Die Betrachtung je einer horizontalen Reihe für sich wird im nächsten Abschnitt unternommen.

Ähnliche Versuche liegen auch von Peek (19) vor. Wir geben im folgenden seine Ergebnisse:

Entfernung in cm	0,5	1,0	1,5	2.0
Kugelradius in cm				
0,55	280	240	—	—
1,27	225	185	175	170
3,12	220	165	150	140
6,25	220	160	140	125

A. Heydweiller (20) hat für Gase den Zusammenhang zwischen $\mathfrak{E}_D$ und r, dem Kugelradius bei großen Abständen durch den Ausdruck

$$\mathfrak{E}_D = a + \frac{b}{\sqrt{r}}$$

darstellen können, wo a und b Konstanten sind und a offenbar den Grenzwert für die homogene Anordnung angibt. M. Töpler (21) hat diese Gleichung auch bestätigen können. Wie leicht nachzuweisen, gehorchen obige Befunde von Peek und der E. R. A. auch dieser Beziehung. So hat man für die Peekschen Befunde für $\frac{d}{r} = 0{,}4$

$$\mathfrak{E}_D = 10 + \frac{250}{\sqrt{r}}$$

und für $\frac{d}{r} = 1{,}2$

$$\mathfrak{E}_D = 18 + \frac{180}{\sqrt{r}}.$$

Die Konstanten sind also vom Verhältnis $\frac{d}{r}$ abhängig, im übrigen nimmt die Durchschlagsfeldstärke umgekehrt proportional aus der Wurzel des Krümmungsradius zu.

Peek hat ähnliche Untersuchungen auch an Zylinderelektroden angestellt und obige Beziehung angenähert auch bestätigt gefunden. Einen Auszug seiner Befunde gibt folgende Tabelle.

Innerer Zylinderradius in cm	Durchschlagsfeldstärke in kV/cm
2,5	60
1.6	75
1.2	80
0,6	90
0,3	110

Zylinderelektroden haben gewisse Vorteile Kugelelektroden gegenüber, so insbesondere die Gleichmäßigkeit des Feldes und die Schutzwirkung äußeren Störungen gegenüber. In Schweden wird aus diesem Grund die Zylinderanordnung für die Prüfung von Ölen verwendet.

Die Ursache der Abhängigkeit der Durchschlagsfeldstärke von der Elektrodenkrümmung ist nicht sicher bekannt. Wahrscheinlich hängt es damit zusammen, daß das Feld zu ungleichmäßig ist, infolgedessen die Elektrodenfläche höchster Feldstärke zu gering ausfällt. Es scheint, als ob es nicht gleichgültig wäre, wie groß diese Fläche ist, als ob sie eine untere Grenze haben würde. Jedenfalls ist dieselbe Abhängigkeit, wie erwähnt, auch bei Gasen vorhanden. Dort wird sie ebenfalls damit in Zusammenhang gebracht, daß die Anzahl der gebildeten Ionen nicht den erforderlichen Grenzwert erreicht.

Der eigentliche Mechanismus des Durchschlages ist nun bei Flüssigkeiten noch nicht sicher festgestellt, daher kann auch dieser Umstand nicht so genau erklärt werden. Es ist möglich, daß es sich hier auch um Stoßionisation handelt. Nach der Theorie des Verf., welche später noch erörtert wird, dürften bei zu starker Krümmung die an den Elektroden vorhandenen Gasreste nicht ausreichen, um bei der Durchschlagsfeldstärke von Plattenelektroden den Durchschlag herbeizuführen. Es ist aber auch möglich, daß die sonstigen Verunreinigungen im Felde zu wenig werden. Dagegen spricht allerdings, daß der Effekt auch an reinsten Ölen vorhanden ist.

Nicht nur die Krümmung, sondern auch die Fläche an und für sich ebener Elektroden hat auf die Durchschlagsfestigkeit einen dem vorigen durchaus analogen Einfluß. F. Farmer (22) hat diesen Einfluß quantitativ untersucht. Wie man aus folgender Tabelle sieht, ist der Effekt nur bei kleineren Abständen ausgeprägt.

Abstand	0,25 mm	1 mm	5 mm	18,7 mm
Durchm. d. Platte				
2,5 mm	250 kV/cm	180 kV/cm	100 kV/cm	40 kV/cm
10,0	45	130	90	40
25	40	90	80	35
75	35	70	70	30

Dies dürfte auch verständlich sein, da ein Mangel an Ionen oder Gasresten oder was es auch sonst sei, bei großem Abstand nicht auftreten kann. Die genügende Länge der Strecke gleicht in diesem Fall die ungenügende Fläche aus.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, wie vorsichtig man sein muß, wenn man theoretische Ergebnisse auf die Praxis anwenden will. In Abschnitt 3 haben wir gesehen, daß die Durchschlags-

Digitized by Google

festigkeit von Ölen mit steigender Feuchtigkeit stark abnimmt. Nun hat A. Schwaiger (23) darauf aufmerksam gemacht und F. Wöhr (24) des Genaueren nachgewiesen, daß es keinen Zweck hätte, bei Hochspannungsmaschinen und Transformatoren mit dem Trocknungsgrad des Öles sehr weit zu gehen, da man von einem bestimmten Punkt ab keine nennenswerte Verbesserung der Anordnung erhält. Der Grund dafür liegt darin, daß die an den Maschinen am meisten gefährdeten Stellen durch Kanten dargestellt werden. Bei solchen ist der Ausnutzungsfaktor infolge der starken Krümmung sehr klein. Wöhr hat aus der Durchschlagsfeldstärke und der Durchschlagsspannung den Ausnutzungsfaktor ermittelt und gefunden, daß er mit steigender Feuchtigkeit des Öles zunimmt. Das hat darin seinen Grund, daß die scharfen Kanten durch die mikroskopischen Wassertropfen im Öl abgerundet werden: Die Festigkeit der Anordnung wird aus diesem Grunde mit steigender Feuchtigkeit besser. Man darf daher für die Beurteilung der Isolation nicht allein die Ergebnisse der Messungen an Kugelfunkenstrecken zugrunde legen.

L. Dreyfuss (25) versuchte es, demselben Problem theoretisch nahezukommen. Er nahm an, daß außer einer Grenzfeldstärke längs des Gebietes, wo letztere vorhanden ist, auch noch die Spannung einen Grenzwert erreichen muß. Als zweite Bedingung setzte er demnach

$$\int_{a_1}^{a} \mathfrak{E}\, dx \geqq E_{\text{krit}} .$$

Dies ist eine recht bemerkenswerte Erweiterung der Theorie ganz im Sinne unserer Ausführungen in Abschn. 1. Leider ist der Ansatz in dieser Form nicht allgemein gültig.

Für den Fall zweier Vierkanten ergibt die Rechnung für die Anfangsspannung

$$E = k a^{\frac{2}{3}}$$

(k = Konstante, a = Schlagweite). Messungen bei Brown, Boveri & Co. (26) an technisch reinem Öl zwischen Vierkanten bestätigten diese Bezeichnung. Für k hatte man 38, falls a in cm und E in kV_{eff} gemessen wird.

5. Elektrodenabstand.

An und für sich wäre nicht zu erwarten, daß die Durchschlagsfestigkeit vom Elektrodenabstand abhängt, zumindest nicht, wenn man von der Vorstellung ausgeht, daß es hauptsächlich auf die höchste Feldstärke an der am stärksten gekrümmten Elektrode ankommt. Tatsächlich findet man jedoch bei kleinen Abständen doch eine Abhängigkeit. Diese Abhängigkeit zusammen mit der im vorigen Abschnitt behandelten, bedarf am ehesten einer theoretischen Klärung. Wie schon im ersten Abschnitt auseinander gesetzt, wird jede Theorie, welche eine Grenzfeldstärke als hinreichend für den Durchschlag annimmt, in diesem wesentlichen Punkt einen Fehler begehen, eben weil es nicht allein auf eine Feldstärke, sondern auch noch auf eine Mindestenergie ankommt. Schon im vorigen Abschnitt sahen wir, daß neben der Feldstärke auch noch der Umfang der Elektrodenfläche mitbestimmend ist. Ebenso sehen wir hier, daß es auch auf die gesamte Weglänge ankommt. Je kürzer dieselbe, um so höher die Durchschlagsfeldstärke. Es scheint also ausdrücklich, als ob neben der höchsten Feldstärke auch der Rauminhalt zwischen den Elektroden von Wichtigkeit wäre. Je kleiner derselbe, um so höher die Durchschlagsfestigkeit. Die im vorigen Absatz behandelte Erweiterung der Theorie von Dreyfuss gilt gerade für Plattenanordnung überhaupt nicht, sodaß sie in diesem Zusammenhang nicht mehr in Frage kommt. Sie beschränkt sich eben für den Fall von Kanten.

Während für die Abhängigkeit von der Elektrodenkrümmung dieser Zusammenhang mathematisch durch die Heydweillersche Gleichung ausgedrückt wird, mit welcher theoretisch einstweilen wenig anzufangen ist, haben wir hier erfahrungsgemäß einen Zusammenhang, der etwas einfacher zu sein scheint. Man findet nämlich vielfach

$$\mathfrak{E}_D = A + \frac{B}{d}$$

falls d der Elektrodenabstand. Ist d hinreichend klein, so wird daraus

$$\mathfrak{E}_D\, d = B$$

mit anderen Worten, die Durchschlagsspannung wird von der Entfernung unabhängig. Jene scheint demnach aus zwei Termen zu bestehen, einer konstanten Größe und einer, welche dem Abstand proportional ist. Außer der Feldstärke kommt es eben noch auf eine minimale Spannung an, welche nicht unterschritten werden kann.

In Gasen sind diese Verhältnisse viel genauer durchgeforscht. Die experimentellen Angaben sind auch sicherer und theoretisch hat man auch den Vorteil, daß die Vorgänge wesentlich durchsichtiger sind als bei Flüssigkeiten. Dort wurde daher von W. O. Schumann (27) für diesen Fall eine recht weitgehende mathematische Theorie entwickelt. Demnach wird die Anzahl der Ionen bei geringen Schichtdicken so klein, daß sie in erster Linie das Kriterium des Durchschlages angibt. Da diese Anzahl von der Gesamtspannung längs des Durchschlagsweges abhängt, so ist obige empirische Formel bis zu einem gewissen Grade verständlich.

Digitized by Google

Demgegenüber ist dreierlei zu erwähnen:

1. ist obige Gleichung durchaus nicht sichergestellt. Verfasser vermutet, daß der Zusammenhang eher durch eine Gleichung von der Form

$$\mathfrak{E}_D = a + \frac{b}{\sqrt{d}}$$

wiedergegeben wird, wodurch die Bedingung $\mathfrak{E}_D d =$ konstant hinfällig wird, da für kleine Entfernungen $\mathfrak{E}_D^2 d =$ konstant herauskommt. Indessen würde die Diskussion dieser Verhältnisse hier zu weit führen.

2. werden wir noch sehen, daß es gerade bei Flüssigkeiten sehr zweifelhaft ist, ob wirklich eine Volumionisation dem Durchschlag zugrunde liegt. Vermutlich sind es hier anders geartete Vorgänge, welche zum Durchschlag führen. Dann kann man aber die analogen Überlegungen an Gasen nicht ohne weiteres übertragen.

Und 3. liegen gerade an Flüssigkeiten vielfach Befunde vor, welche ein durchaus lineares Ansteigen der Spannung mit dem Abstande ergeben. Die Zunahme der Festigkeit mit abnehmender Stärke ist hier also nicht in dem Maße gesichert, wie für Gase und auch für feste Dielektrika.

Die im vorigen Abschnitt gebrachten Ergebnisse von Whitehead, Peek und Farmer zeigen allerdings deutlich eine solche Abhängigkeit. Die Versuche von Schröter (10) lassen dagegen in keiner Weise eine solche Veränderlichkeit erkennen. Folgende Tabelle gibt die Zahlen für zwei Öle verschiedenen Reinheitsgrades an.

Abstand in mm	Öl einmal filtriert	Öl zweimal filtriert
0,2	—	325 kV/cm
0,3	230 kV/cm	—
0,4	—	305
0,5	225	—
0,8	220	350
1,0	—	335
1,1	230	—

Ebenso linear verläuft die Spannung in Abhängigkeit von dem Abstand bei den Versuchen von Toriyama (28) im Institut von Rogowski, denen man wegen ihrer Sorgfalt viel Wert beilegen muß. Er untersuchte den Bereich von 0,1—1 mm. Folgende Tabelle gibt einen Auszug seiner Versuche.

Abstand in mm	Öl *A* Gleichspannung	Öl *A* Wechselspannung	Öl *B* Gleichspannung	Öl *B* Wechselspannung	Öl *C* Wechselspannung
0,1	500 kV/cm	—	—	—	—
0,3	470	470 kV/cm	500 kV/cm	500 kV/cm	420 kV/cm
0,5	470	470	500	500	450
0,7	460	460	490	490	470
0,9	—	450	470	470	470

Der Gang der Durchschlagsfestigkeit ist sehr gering, bei der letzten Probe sogar ansteigend. Zu bemerken ist noch, daß alle Öle (*A* unbekannter Herkunft, *B* russisches, *C* amerikanisches Öl) fünfmal mittels Glas bzw. Porzellanfilter gereinigt worden sind.

Einen geradlinigen Verlauf erhielt auch P. Shaw (29) an Raps-, Fusel-, Lein- und Lebertranöl bei Abständen von 1—5 mm, ferner I. Hayden und C. P. Steinmetz (30) an Paraffinöl bei Abständen von 1—5 mm, endlich E. Wedmore (31) an Öl bei Abständen von 1—5 mm.

Demgegenüber finden zunehmende Festigkeit mit abnehmendem Abstand: E. Jona (32) an Transformatorenöl im Gebiet von 1—20 mm, M. Vogelsang (33) bei Öl und Benzinoform im Abstand von 1—5 cm.

Messungen von W. Spath (9) sind in dieser Beziehung nicht ganz eindeutig. Weitgehend gereinigte Öle zeigen tatsächlich eine Festigkeitszunahme mit abnehmendem Abstand. Ungenügend gereinigte Öle weisen dagegen sogar ein Minimum auf.

Abstand in mm	Spezialfilter bei 60°	Gewöhnl. Filter 3 mal bei 40°	Öl-schleuder
1	380 kV/cm	230 kV/cm	70 kV/cm
2	350	170	60
3	345	140	65
4	345	130	70
5	—	135	80
6	—	120	100
7	—	120	110
8	—	120	110

Zwischen diesen Versuchen besteht unzweideutig ein Widerspruch. Es hat aber den Anschein, als ob bei weitgehend gereinigten Ölen doch eine Abhängigkeit vom Abstand vorhanden wäre und daß dieselbe bei ungenügend gereinigten Ölen durch sekundäre Erscheinungen verdeckt wird. Jedenfalls geht aus den Versuchen von K. Dräger (11) ein solcher Tatbestand hervor. Folgende Zahlen geben seine Befunde wieder.

Digitized by Google

Abstand in mm	Öl ungereinigt	Öl gereinigt	Öl gereinigt u. getrocknet
1	50 kV/cm	220 kV/cm	300 kV/cm
2	40	185	220
4	35	—	185
5	—	130	185
6	35	—	185
8	35	—	—
10	30	—	—

Das steile Ansteigen der Festigkeit bei 1 mm ist jedenfalls beim letzten Öl am ausgeprägtesten. Aber der Versuch, bei diesen widersprechenden Angaben eine Gleichung anzuwenden, wäre unseres Erachtens ziemlich verfehlt.

Die sehr ausführliche Untersuchung von J. Sorge (6) erstreckt sich auch auf die hier behandelte Frage und ist schon deshalb von besonderem Wert, da sie außer dem Öl auch andere dielektrische Flüssigkeiten behandelt. Er hat drei verschiedene Krümmungsradien (s. vorigen Abschnitt) und untersucht insbesondere Abstände unterhalb 1 mm. Wir führen hier die Versuche an, welche mit Plattenelektroden ausgeführt sind, weil sie keine Störung infolge Ungleichmäßigkeit des Feldes enthalten.

Abstand in mm	Xylol kV/cm	Hexan kV/cm	Benzin kV/cm	Transformatorenöl kV/cm
0,1	680	—	—	—
0,2	605	—	495	—
0,3	555	435	440	—
0,4	—	395	405	—
0,5	505	375	375	—
0,6	490	350	350	—
0,7	485	340	225	—
0,8	—	—	—	270
1,0	—	—	—	250
1,2	—	—	—	235
1,4	—	—	—	220

Die Werte liegen alle hoch, entsprechend dem Reinheitsgrad der Produkte.

Die oben erwähnte Formel

$$\mathfrak{E}_D = A + \frac{B}{d}$$

erhält besonders durch englische Autoren eine gewisse Bestätigung. Die Electrical Research Association (18) hat Durchschlagsversuche bei einem Öl hohen Reinheitsgrades ausgeführt, und zwar mit Elektroden von 1,25 und 2,5 cm Krümmungsradius.

Abstand in mm	Radius 1,25 cm Mittelwert kV/cm	Radius 1,25 cm Höchstwert kV/cm	Radius 2,5 cm Mittelwert kV/cm	Radius 2,5 cm Höchstwert k/Vcm
1,27	245	310	220	305
1,90	235	260	200	240
2,54	225	250	195	225
3,18	220	260	200	235
3,82	215	240	200	235

Die diesen vier Fällen entsprechenden Gleichungen sind der Reihe nach (d in cm gemessen):

$$\mathfrak{E}_D = 170 + \frac{9}{d}$$

$$\mathfrak{E}_D = 190 + \frac{14}{d}$$

$$\mathfrak{E}_D = 180 + \frac{3}{d}$$

$$\mathfrak{E}_D = 190 + \frac{10}{d}$$

In ähnlicher Weise lassen sich die Versuche von Peek (19) auswerten.

Abstand in mm	Radius 1.25 cm Mittelwert kV/cm	Radius 1.25 cm Höchstwert kV/cm	Radius 2,5 cm Mittelwert kV/cm	Radius 2,5 cm Höchstwert kV/cm
1,27	160	195	160	185
1,90	150	190	152	180
2,54	140	175	140	165
3,18	125	150	130	150
3,82	125	145	130	155

$$\mathfrak{E}_D = 89 + \frac{10}{d}$$

$$\mathfrak{E}_D = 110 + \frac{12}{d}$$

$$\mathfrak{E}_D = 100 + \frac{8}{d}$$

$$\mathfrak{E}_D = 120 + \frac{9}{d}$$

Auf sehr kleine Entfernungen beziehen sich folgende Versuche der E. R. A. (18), welche an Elektroden mit 0,63 cm Radius ausgeführt worden sind.

Abstand in mm	Mandelöl	Zedernöl
0,012	220 kV/cm	300 kV/cm
0,05	140	200
0,10	90	130
0,15	70	110
0,20	60	100
0,25	55	90

Digitized by Google

Es sind Öle von hoher Dielektrizitätskonstante und entsprechend niedriger Durchschlagsfestigkeit bei den üblichen Abständen. Die Abhängigkeit scheint hier von der Form

$$\mathfrak{E}_D = a d^{-n}$$

zu sein als Beweis dafür, daß eine allgemein gültige Formel nicht vorhanden ist.

Dementsprechend läßt sich die Theorie nicht quantitativ zur Erklärung der Erscheinung heranziehen. Peek (19) hat es noch am weitgehendsten versucht, die Gleichung

$$\mathfrak{E}_D = A + \frac{B}{d}$$

theoretisch abzuleiten, indem er von der Annahme einer Stoßionisation ausgeht und den Durchschlag ganz analog zu dem in Luft annimmt. Die Anzahl der Ionen, die ein wanderndes Ion auf der Längeneinheit erzeugt, soll dem Überwert der Feldstärke über eine minimale kritische Feldstärke proportional sein. Daraus läßt sich dann obige Beziehung ableiten.

Auch die im vorigen Abschnitt genannte Gleichung

$$\mathfrak{E}_D = a + \frac{b}{\sqrt{r}}$$

erklärt Peek durch die Annahme, daß die Durchschlagsfeldstärke nicht nur dicht an der Elektrode, sondern längs einer bestimmten Strecke vorhanden sein muß. Diese Strecke soll nun umgekehrt proportional sein der Wurzel aus dem Krümmungsradius. So wird es verständlich, daß die maximale Feldstärke mit abnehmendem $\sqrt{r}$ zunehmen muß.

Die Ionisationstheorie erklärt auch die Tatsache, daß die Verzögerung mit zunehmender Spannung abnimmt. Darauf soll in Abschnitt 8 eingegangen werden.

6. Elektrodenbeschaffenheit.

Die Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche kommt in dreierlei Hinsicht in Frage.

1. Das Elektrodenmetall in chemischer Hinsicht.

2. Die Beschaffenheit (Rauhigkeit) der Oberfläche in physikalischer Hinsicht, sowie der Gehalt der Elektroden an Gas.

3. Das Vorzeichen der Ladung der Elektrode.

Alle drei Umstände sprechen dafür, daß der Elektrode beim Flüssigkeitsdurchschlag eine sehr wesentliche Bedeutung zukommt, teils im Gegensatz zu ihrem Verhalten bei gasförmigen Isolatoren. Diesem Sachverhalt versucht Verf. in einer Theorie gerecht zu werden, die wir weiter unten noch kurz beschreiben wollen.

Was zunächst den ersten Punkt betrifft, so ist gerade nach den Erfahrungen an Gasen ein Einfluß des Elektrodenmetalles an und für sich nicht zu erwarten. Es besteht auch in der Hauptsache nur die Untersuchung von Sorge (6) (sowie neuerdings die von A. Nikuradse (34)) über diesen Punkt, obwohl es sich außerordentlich lohnen würde, diesem Einfluß weiter nachzuforschen. Sorge hat jedenfalls eine Reihe gefunden, welche nach zunehmender Festigkeit folgendermaßen lautet.

Eisen < Messing < Blei < Kupfer < Aluminium < Gold < Zink < Silber.

Die gleiche Reihe gilt für Benzin, Hexan und Xylol. Der Unterschied zwischen Eisen und Silber beträgt etwa 25 Proz., ist also recht ausgeprägt. Sorge bemerkt, daß mit gewissen Ausnahmen die Wärmeleitfähigkeit in derselben Reihenfolge wächst; das würde demnach für die thermische Natur des Durchschlages sprechen. In derselben Reihenfolge wächst auch — wenn auch nur in grober Annäherung — die Edelkeit der Metalle (Zink ?). Das Zahlenergebnis gibt folgende Tabelle (in kV/cm).

	Eisen	Messing	Blei	Kupfer	Aluminium	Gold	Zink	Silber
Benzin	400	420	435	455	450	—	490	—
Hexan	355	370	380	435	440	430	475	480
Xylol	430	410	465	470	480	485	515	535

Nikuradse findet, daß das Elektrodenmetall für die Spitzenströme unter Öl ebenfalls von Einfluß ist.

Zweitens spielt, wie gesagt, die Elektrodenoberfläche physikalisch eine Rolle. Allerdings sind hier eine Anzahl von Momenten nicht gut zu trennen. Teilweise beruht das Wesen der Vorbehandlung der Elektrode auf der Abschleifung von kleinsten Spitzen und Schrammen, teilweise auf der Entfernung von Flüssigkeitsresten und teilweise in der Entfernung von Gasresten. Alle diese Umstände werden durch die gemeinschaftliche „Vorbehandlung" der Elektroden festgelegt und lassen sich nur schwer voneinander trennen. Je sorgfältiger die Vorbehandlung ist, um so günstiger sind diese Verhältnisse an der Elektrode und um so höher die Durchschlagsfestigkeit.

Hierüber bestehen auch verschiedene experimentelle Angaben. So hat Sorge folgende Ergebnisse erzielt:

Digitized by Google

Vorbehandlungsart:	Elektrode ungeputzt	Elektrode mit Fettschicht bedeckt	Elektrode mit Karborundpapier abgeschmirgelt	Elektrode mit Putzpomade und Benzin gesäubert
Durchschlagsfeldstärke in kV/cm	380	390	370	400

Die Unterschiede sind verhältnismäßig klein. Das Abschmirgeln war scheinbar ungünstig, da künstlich Schrammen erzeugt worden sind.

Interessant sind diesbezügliche Untersuchungen von V. Engelhardt (35), der es insbesondere unternahm, eine Trocknung der Elektroden vorzunehmen, wobei sich bedeutende Erhöhung der Durchschlagsfestigkeit ergibt. Nur läßt sich hier nicht entscheiden, wie weit Flüssigkeit- und wieweit Gasentfernung wirksam gewesen sind.

Vorbehandlungsart:	Elektroden unter Öl mit Leder abgerieben	Reinigung mit Benzin u. Trockn. an der Luft	Reinigung i. Benzol, dann heißer Luftstr. 1—2 Minuten	Reinigung i. Benzol, d. elektrischer Ofen bei 110°, $^1/_2$ Stunde
Durchschlagsfeldstärke in kV/cm	200	240	335	355

Die Vorbehandlung bei höherer Temperatur läßt also die Durchschlagsfeldstärke besonders ansteigen.

Versuche, bei welcher die Elektroden im Vakuum vorbehandelt, oder sogar regelrecht entgast waren, sind im Zusammenhang mit dem Durchschlag flüssiger Dielektriken dem Verf. in der Literatur nicht bekannt. Bei der Untersuchung fester Dielektriken wurde der Einfluß des Evakuierens öfters festgestellt. Daß es auch bei Flüssigkeiten sehr darauf ankommt, beweisen übrigens auch die Arbeiten von Schröter (10), wo die Elektroden vorher in der Bunsenflamme behandelt werden und insbesondere von Friese (13), der die Elektroden vorher im Vakuum erhitzte.

Durch freundliche Mitteilung sind ferner dem Verf. noch unveröffentlichte, unter H. Gerdien im Forschungslabor. der Siemens-Schuckertwerke ausgeführte Versuche bekannt geworden, wo die Durchschlagsfestigkeit von reinstem Benzol nach vorheriger Evakuierung der Elektroden im Hochvakuum gemessen wurde. Es ergab sich ein ständiges Ansteigen derselben mit zunehmender Evakuierungsdauer bis zur Größenordnung von 600 kV/cm.

An dieser Stelle dürfte es wohl angebracht sein, auf eine vom Verf. (36) entwickelte Theorie über den Durchschlag flüssiger Dielektriken einzugehen, da sie gerade die Gasreste, die an der Elektrodenoberfläche stets vorhanden sind, für den Durchschlag verantwortlich macht. Es kommen natürlich auch Gasreste in Frage, die innerhalb des Dielektrikums zurückgeblieben sind. Solche Gasreste werden aber eher in einer Kabelisolation vorhanden sein, bei homogenen Flüssigkeiten weniger. Hier wollen wir uns daher zunächst auf die Gasschicht beschränken, die an der Metalloberfläche adsorbiert ist.

Erreicht das elektrische Feld an der Elektrode die Höhe von etwa 100 kV/cm, so schlägt die Luftschicht durch und wird leitend. Man hat dann sozusagen eine bewegliche Haut, die am Metall sitzt. Sie wird bestrebt sein, sich an Stelle der höchsten Feldstärke anzusammeln. Man kann der Einfachheit halber annehmen, daß sich an dieser Stelle eine mikroskopisch kleine (Durchmesser 10^{-4} — 10^{-3} cm) Gashalbkugel ansammeln wird. Da sie dieselbe Ladung trägt, wie die entsprechende Elektrode, so besteht die Tendenz, daß sie abgestoßen wird. Dies ist aber dadurch erschwert, daß sie an der Elektrode haftet und so wird sie sich zunächst in Richtung des Feldes strecken. Ist die Flüssigkeit genügend viskös, wie z. B. Öle sind, dann bleibt die gestreckte Figur infolge der Langsamkeit der Flüssigkeitsströmungen bestehen und da die Strekkung immer weiter zunimmt, so bildet sich schließlich ein Kanal, in welchem der Luftdurchschlag stattfindet.

Man sieht, daß der Grundgedanke der ist, daß gewissermaßen die Korona unter Öl bestrebt ist, das mechanische Hindernis, das die Flüssigkeit bietet, zu überbrücken, und daß dieses bei Erreichen einer bestimmten Feldstärke auch gelingen wird.

Ist die Flüssigkeit mehr fluid, wie z. B. Benzol und ähnliches, dann wird es leicht geschehen, daß die gestreckte Figur plötzlich doch von der Elektrode losgelöst wird und auf diese Weise zu einer Vorentladung Anlaß gibt. Der Durchschlag kann nur so zustande kommen, wenn sich die Gasblase während der Streckung nicht zu sehr verjüngt und dies ist wieder nur so möglich, wenn sie sich

Digitized by Google

gleichzeitig im Volumen ausdehnt. Diese Ausdehnung entspricht also gewissermaßen dem Vorgang, als ob die Glimmentladung in die flüssige Masse einen Keil schlagen würde, die Flüssigkeit muß ein wenig nach der Seite geschoben werden, wobei offenbar auch der äußere Druck überwunden werden muß.

Dies sind die Grundgedanken der Theorie. Mathematisch kann man sie nur teilweise exakt fassen, teilweise ist sie empirisch zu ergänzen. Man erhält jedenfalls folgende Gleichung:

$$\mathfrak{E}_D = \sqrt{\frac{\gamma}{a} + \frac{k}{\eta} p} \text{ kV/cm}$$

wo γ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit in dyn/cm, a den Radius der Gasblase in cm, p der äußere Druck, η die Viskosität und k eine Konstante sind. Letztere läßt sich leider theoretisch noch nicht ableiten.

Bei Atmosphärendruck tritt das zweite Glied an Bedeutung etwas zurück. Setzt man dann $\gamma \sim 30$ und $a \sim 10^{-3}$, so wird $\mathfrak{E}_D \sim 170$, also von der richtigen Größenordnung. Da γ für die meisten Flüssigkeiten nahezu um 30 herum liegt, so ist der im ersten Abschnitt genannte Satz, wonach die Durchschlagsfestigkeit nicht allzusehr von der chemischen Natur abhängt, verständlich. Je mehr die Elektroden entgast sind, um so kleiner ist a, $\mathfrak{E}_D$ wächst dann mit der Quadratwurzel von $\frac{1}{a}$.

Da η im Nenner ist, ersehen wir auch, daß Öle im allgemeinen eine etwas geringere Festigkeit haben, als leichtbewegliche organische Flüssigkeiten, worauf im ersten Abschnitt ebenfalls hingewiesen wurde. Die Gleichung gestattet in einigen Fällen den Temperatur- und Druckgang der Durchschlagsfestigkeit wiederzugeben, worauf im 9. und 10. Abschnitt eingegangen werden soll.

Aus dieser Darstellung ist jedenfalls ersichtlich, daß neben einer Ionisation in der Flüssigkeit selbst, wie sie etwa Peek annimmt, auch mit der Ionisation der an der Elektrode haftenden Gasschicht und mit den mechanischen Folgeerscheinungen dieser Glimmentladung zu rechnen ist.

Die dritte Frage ist der Einfluß des Vorzeichens der Ladung. Sie kann nur so untersucht werden, wenn man die Anordnung unsymmetrisch baut; die beste Methode ist Spitze gegen Platte. Dann kann man bei Anlegung von Gleichspannung feststellen, welche Durchschlagsspannung größer ist; die bei positiver oder negativer Spitze. Man hat bis jetzt die Frage dahin beantwortet, daß die negative Spitze höhere Durchschlagsspannungen aufweist, etwa so wie bei Gasen.

Sorge nahm als Spitze einen Konus von 40° Öffnungswinkel und einem Krümmungsradius von 0,5 mm, als Platte eine Kalotte von 20 mm Durchmesser und 50 mm Krümmungsradius. Hexan ergab bei einem Abstand von 0,5 mm bei positiver Spitze 240 kV/cm, bei negativer 243 kV/cm, also keine Polaritätserscheinung. Ebenso Transformatorenöl bei einem Abstand von 1,5 mm, falls die Spannungssteigerung 3 kV/min betrug; positive Spitze: 128 kV/cm, negative Spitze: 131 kV/cm. Dagegen erhält er für eine Steigerung von 30 kV/min, bei positiver Spitze 195, und bei negativer 224 kV/cm.

Spath hat auch einen solchen Effekt gefunden, sogar in stärkerem Maße als Sorge, bei einem Abstand von etwa 3 mm. Es hat also den Anschein, als ob Polaritätseffekte nur bei höherer Entfernung auftreten.

Ähnliche Ergebnisse hat Nikuradse unter Schumann in seiner noch nicht veröffentlichten Untersuchung (s. Abschn. 7) erzielt. Die Werte bei positiver Spitze sind leichter reproduzierbar, und liegen an und für sich niedriger als die bei negativer Spitze.

Ausführlich hat die Verhältnisse E. Marx (37) untersucht und ebenfalls höhere negative Werte erhalten. Er dehnte seine Versuche auch auf Stoßspannungen aus, deren Dauer durch Abänderung des Parallelwiderstandes zum Prüfobjekt verändert wurde. Je länger die Stoßspannung andauert, um so auffälliger ist der Polaritätseffekt, so insbesondere bei Wasser.

Diese Erscheinungen deuten darauf hin, daß an den Elektroden Ionisationserscheinungen mitspielen müssen.

7. Leitwert.

Der Leitwert, den alle Isolatoren und so auch flüssige Dielektrika besitzen, kann in zweierlei Hinsicht im Zusammenhang mit der elektrischen Festigkeit untersucht werden. Die beiden Fragen stehen natürlich in gewissem Zusammenhange miteinander.

Die eine lautet ähnlich den bisherigen Fragestellungen: Welchen Einfluß hat der Leitwert einer Flüssigkeit auf ihre Durchschlagsfestigkeit? Der Leitwert kann an und für sich, der chemischen Natur nach verschieden sein, er kann auch durch Wassergehalt verursacht sein und endlich künstlich durch gewisse Zusätze hervorgerufen werden. Bei allen diesen Arten kann man fragen, ob ein deutlicher Parallelismus zwischen ihm und der Durchschlagsfestigkeit vorhanden ist, und wenn ja, wie der Zusammenhang lautet. Systematische experimentelle Untersuchungen in dieser Richtung liegen bis jetzt nicht vor.

Folgendes kann man aber doch sagen:

1. Im allgemeinen nimmt die Durchschlagsfestigkeit mit zunehmendem Leitwert ab.

Digitized by Google

2. Diese Abnahme ist aber verhältnismäßig klein; es hat den Anschein, als ob sie etwa von der Form

$$\mathfrak{E}_D = a - b \ln \lambda$$

wäre (λ = Leitwert, a, b = Konstanten).

An Experimentellem liegt wie gesagt, wenig über diese Frage vor. Frühere Autoren erhielten in dieser Hinsicht negative Ergebnisse. I. Almy (38) befolgte die experimentelle Methode der künstlichen Leitfähigkeitserhöhung, indem er Anilin zu Xylol hinzufügte. Er fand dabei keine Veränderung der Festigkeit. F. Kock (39) fand auch keinen Zusammenhang zwischen dem Leitwert von Ölen und ihrer Festigkeit. Ebenso negativ verliefen diesbezügliche Versuche von Dräger (11). Er fügte der Reihe nach Kalziumchlorid, Magnesiumoxyd, Phosphorpentoxyd sowie Ferrozyankalium zu Transformatorenöl hinzu, filtrierte ab und bestimmte die Durchschlagsfestigkeit. Es wies keine nennenswerte Änderung auf; allerdings sind gerade diese Stoffe wegen ihrer Unlöslichkeit in Öl nicht allzu geeignet für diese Entscheidung.

Andere Autoren konnten dann solchen Zusammenhang feststellen. Verf. (40) untersuchte Benzol ohne und mit Pikrinsäurezusatz und fand, daß bei einer Leitwertszunahme von 1:10 die Festigkeit nur um 20 Proz. abnahm.

Konzentration der Säure in Molarität	Leitwert in relat. Einheit	Durchschlagsfestigkeit in kV/cm Mittelwert
0	2,0	230
10^{-2}	21	185

Zu ähnlichem Ergebnis kommt Y. Toriyama (28), der den Leitwert bei verschieden getrockneten Ölen maß und mit der Durchschlagsfeldstärke verglich. Hier ist auch die Änderung des Leitwertes viel größer als die der Festigkeit. Folgende Tabelle gibt einen Auszug seiner Messungen:

Reinigungsart	Leitwert in 10^{-13} S/cm bei 30 kV/cm	150	200	Durchschlagsfestigkeit in kV/cm
Papierfilter	525	—	—	90
Papierfilter, dann gekocht	0,7	2,8	8	320
Papierfilter, dann gekocht, dann Porzellanfilter	0,7	1,0	2,5	470

Einen gewissen Einblick, wenn auch keinen einwandfreien, gewährt die Messung der Durchschlagsfestigkeit und des Leitwertes bei verschiedenen Temperaturen. Die Festigkeit kann nämlich auch durch die Temperatur allein beeinflußt werden (s. Abschn. 9), und deshalb sind die Schlüsse nicht so bindend. Allerdings sind die Änderungen des Leitwertes so gewaltig und die der Festigkeit so gering, daß dieses negative Ergebnis als äußerst wertvoll zu betrachten ist. Wir geben eine kleine Tabelle aus der Drägerschen Arbeit, in welcher die Zusammenhänge dargestellt sind.

Temperatur	Leitwert in 10^{-11} S/cm	Durchschlagsfestigkeit in kV/cm
20°C	5	295
40	30	320
60	90	355
80	190	380
100	360	385
120	490	375

Diese Zahlen sprechen sehr deutlich im obigen Sinne, indem die Durchschlagsfestigkeit von 20 bis 80° sogar steigt (und zwar, wie wir sehen werden, wegen Abnahme der Viskosität), obwohl der Leitwert in so starkem Maße zunimmt. Einen ähnlichen Zusammenhang betrachtet Toriyama in seiner Arbeit, auf dessen Wiedergabe, da er dem vorigen sehr ähnlich, verzichtet werden kann.

Die zweite Frage, die in diesem Zusammenhange interessiert, ist die Beziehung zwischen Feldstärke und Leitwert überhaupt. Steht man auf dem Standpunkt, daß der Strom beim Steigern der Spannung allmählich steigt und stetig bis zum Durchschlagsstrom anwächst, so ist die Frage nach der Art der Leitwertserhöhung mit steigernder Spannung von besonderer Bedeutung. Die Stromspannungs-Charakteristik ist dann sogar imstande, den Schlüssel zum Verständnis des Durchbruchsmechanismus zu liefern (etwa im Sinne von Peek, siehe nächsten Abschnitt).

Steht man dagegen nicht auf dieser Grundlage, sondern faßt den Durchschlag unabhängig vom Stromdurchgang auf, dann interessiert es immer noch, wie der Leitwert mit der Feldstärke steigt. Denn wenn der Leitwert überhaupt einen gewissen Einfluß auf die Festigkeit hat, so ist eben rechtgemäß nicht der Leitwert bei kleinen, sondern der bei hohen Feldstärken in Betracht zu ziehen. Die Frage bleibt also auf jeden Fall wichtig.

Dräger (11) hat in seiner Arbeit diesen Punkt experimentell angegriffen, jedoch nicht sehr eindeutige Ergebnisse erzielt. Im allgemeinen findet er, daß bis zu Feldstärken von 18 kV/cm ungereinigte Öle ein Anwachsen des Leitwertes mit der Spannung zeigen, wogegen bei reinen Ölen der Leitwert ziemlich konstant ist. Einige seiner Zahlen zeigt folgende Tabelle.

Digitized by Google

Feldstärke	Leitwert in 10^{-12} S/cm			
	Öl 1 unger.	Öl 1 ger.	Öl 2 unger.	Öl 2 ger.
1 kV/cm	0,4	0,25	0,25	0,50
2	0,35	0,20	0,25	0,50
4	0,35	0,15	0,30	0,50
6	0,45	0,15	0,30	0,50
10	0,7	0,15	0,35	0,50
14	0,8	0,10	—	0,50
18	—	0,10	—	0,50

Sehr ausführlich hat Toriyama Stromspannungskurven an Ölen aufgenommen. Er kommt im allgemeinen zum Ergebnis, daß der Strom anfangs langsam, dann schneller steigt, endlich sehr steil in den Durchschlagsstrom übergeht. Man hat aus den Kurven einigermaßen den Eindruck, als ob der Strom den Durchschlag herbeiführen würde, obwohl natürlich solch ein Schluß nicht bindend ist. Einige seiner Zahlen lauten folgendermaßen:

Spannung in kV	Strom in 10^{-8} Amp.		
	Elektr. Abst. 10 mm	3 mm	1 mm
4	1	4	6
8	2	7	24
12	4	12	90
16	5	19	—
20	6	30	—
24	7	46	—
28	9	70	—
32	10	105	—

Die Kurven verlaufen anfangs linear und weiterhin stärker ansteigend.

Eine ähnliche Untersuchung wurde von A. Nikuradse (34) im Schumannschen Institut ausgeführt. Er arbeitete mit der Anordnung Spitze gegen Platte und erhielt ähnliche Kurven. Die Untersuchung wurde inzwischen auf höhere Temperaturen ausgedehnt und die Ergebnisse hat Herr Schumann dem Verfasser noch vor der Veröffentlichung freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Bemerkenswert ist die Polaritätswirkung, die bei diesen Versuchen zutage tritt. Bei negativer Spitze waren die Ströme weniger gut reproduzierbar, die Spitze verhielt sich empfindlicher, als bei positiver Ladung derselben. Der Polaritätsunterschied war ziemlich temperaturunabhängig.

Alle Stromspannungskurven sind druckunabhängig.

Eine der vorigen analoge Tabelle sei auch aus der Schumannschen Untersuchung mitgeteilt. Die Elektrodenanordnung war hier Platte gegen Platte.

Spannung in kV	Strom in 10^{-9} Amp.		
	Abstand 12 mm	5 mm	2 mm
4	0,3	1,0	1,5
8	0,7	1,8	2,7
12	1,3	2,6	4,2
16	2,1	3,9	6,5
20	3,0	5,5	9,1

Die Kurven verlaufen geradliniger als die von Toriyama, dafür ist aber die obere Spannungsgrenze niedriger, so daß das nichtlineare Gebiet erst folgen würde.

Aus der Tatsache, daß das Verhalten der Stromspannungscharakteristiken in vieler Beziehung (Polarität, Einfluß der Feuchtigkeit und des Elektrodenmaterials) dem Verhalten der Durchschlagsfestigkeit ähnlich ist, folgert Nikuradse, daß, wenn auch nicht die Anzahl der Ionen, also der Leitwert der Flüssigkeit, so doch die Eigenschaften der Ionen (Beweglichkeit usw.) für den Durchschlag maßgehend seien.

Bekanntlich hat M. Wien (3) nachgewiesen, daß auch in wäßrigen Lösungen der Leitwert mit der Feldstärke ansteigt. Und Verf. (41) hat gezeigt, daß in sehr schlecht leitenden benzolischen Lösungen, die schon als Halbleiter zu bezeichnen sind, ähnliche Verhältnisse vorliegen. Nun ist es wahrscheinlich, daß diese Fälle nichts mit den obigen Befunden an Transformatorenöl gemeinsam haben. Denn in den Lösungen handelt es sich stets um Ionen, die in der flüssigen Phase schon vorhanden sind, während bei den Ölen ein Hinzutreten neuer Ionen von den Elektroden her durchaus möglich ist. Entschieden ist aber diese Frage noch nicht, und es ist nicht ausgeschlossen, daß sich beide Effekte als identisch erweisen.

Auf jeden Fall möge aus der soeben zitierten Arbeit des Verf. ein tabellarischer Auszug zweier Versuchsreihen folgen (Elektrodenabstand: 6 mm).

Spannung in kV	Strom in 10^{-6} Amp.	
	Lösung 1	Lösung 2
4,0	1,5	25
6,5	2,5	40
12,5	5,5	85
17,0	8,0	125
21,0	11,0	170
25,0	14,5	220
29,5	18,0	270

In allen diesen Fällen, auch in den vorigen, kann man die Befunde durch eine Gleichung von der Form

$$I = aV + bV^2$$

Digitized by Google

wiedergeben. Die Leitfähigkeit I/V ist jedenfalls bis etwa 40 kV/cm eine lineare Funktion der Spannung. Besonders die Kurven von Toriyama sind denen des Verf. an benzolischen Lösungen durchaus ähnlich.

Unter der Annahme, daß die neuen Ionen von der Elektrode gebildet werden, konnte Verf. (40) für die Größe δ obiger Gleichung folgenden Ausdruck ableiten.

$$\delta = \frac{\varepsilon(\sigma + \nu\sigma')\alpha^3(1-\nu)^2}{\pi\left(\sqrt{1 + 2\alpha(1-\nu)\vartheta^3} - 1\right)^2}$$

wo

$$\nu = \frac{\beta(1 + 2\alpha\vartheta)}{\alpha(1 + 2\beta\vartheta)}$$

wo ε = Dielektrizitätskonstante, σ, σ' = Beweglichkeit des Kations und Anions, α und β Proportionalitätsfaktoren zwischen Raumladung und Feldstärke an der Elektrode für das Kation und Anion, ϑ = Elektrodenabstand. Nur die Konstanten α und β sind unbekannt, sie drücken die Stärke der Tendenz zur Raumladungsbildung der beiden Ionen aus. Die Gleichung ließe sich an dem Versuchsmaterial von Toriyama (Zusammenhang zwischen δ und ϑ) teilweise prüfen.

Eine wichtige experimentelle Untersuchung in dieser Richtung liegt von L. S. Ornstein, G. J. D. J. Willemse und J. H. G. Mulders (42) vor. Die gewöhnlichen Verluste in Ölen erwiesen sich zunächst als elektrolytische Leitungsverluste. Durch Stromreinigung „stabilisierte" Öle zeigten dann deutlich die Wirkung von Lufteinschlüssen. Die Verluste waren frequenzabhängig. Zunahme der Verluste mit der Spannung verschwand nach Entlüften des Öles. Dies spricht auch im Sinne einer Leitwertserhöhung durch Ionisation.

Aber es sei nochmals betont, daß möglicherweise auch in Ölen die schon vorhandenen Ionen den Feldeffekt geben könnten. Über den eigentlichen Mechanismus des Effekts in echten Lösungen ist auch noch einiges ungeklärt, wenn er auch in wäßrigen Lösungen mit Sicherheit auf den elektrostatischen Debye-Effekt zurückgeführt werden konnte.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß zwar die Leitungsströme vor dem Durchschlag mit steigender Spannung stark anwachsen, daß aber der Durchschlag höchstwahrscheinlich nicht durch den Strom bedingt ist, da Leitwert und Durchschlagsfeldstärke nur in sehr losem Zusammenhange stehen.

Demgegenüber behauptet die Theorie von A. Güntherschulze (43), daß der Leitungsstrom unmittelbar mit dem Durchschlag zusammenhängt. Die Ionen erzeugen bei ihrer Bewegung Wärme und starke lokale Temperaturerhöhung. Derzufolge tritt lokal Verdampfung und Bildung von Gasbläschen ein, in welchen dann ebenso wie in Gasen der Durchschlag durch Stoßionisation zustande kommt.

Die Durchschlagsfestigkeit hängt demnach von der Ionenbeweglichkeit und von der gesamten Verdampfungswärme der Flüssigkeit in bestimmter Weise ab, sofern es auf die Bildung der Gasblasen ankommt. Außerdem müssen alle Faktoren von Einfluß sein, die den Luftdurchschlag beeinträchtigen, da der eigentliche Durchschlag in der Gasphase zustande kommt. Als solcher kommt in erster Linie der äußere Druck in Betracht, da mit dessen Zunahme die mittlere Weglänge und die zur Ionisation verwendbare Energie der Ionen abnimmt.

An dieser Stelle sei kurz auch die Theorie von P. Böning (44) erwähnt, nach welcher sich im Öl in Richtung des Feldes stets Wasserkanäle bilden. An der Grenze dieser Kanäle befinden sich unbewegliche adsorbierte Ionen, welche nun bei einer bestimmten Feldstärke losgerissen werden und durch Wärme- und Gasentwicklung zum Durchschlag führen. Diese Theorie ist aus zwei Gründen unhaltbar. 1. Eine getrennte Wasserphase ist nur in stark feuchten Ölen vorhanden (s. Abschn. 2), sonst sind die Wassermolekeln in echter Lösung vorhanden. 2. Der Begriff des unbeweglichen adsorbierten Ions ist ein physikalisch-chemisch unbegründeter und eine reine Schreibtischhypothese. Im Gegenteil ist es durch viele Arbeiten von Volmer bekannt, daß adsorbierte Ionen tangential zur Phasengrenze eine sehr hohe Beweglichkeit haben.

Um auf die Theorie von Güntherschulze zurückzukommen, so werden durch sie viele Erscheinungen, wenn auch nur qualitativ, erklärt. Daß der Leitwert auf die Durchschlagsfestigkeit keinen Einfluß hat, erklärt Güntherschulze damit, daß es auf die vom einzelnen Ion erzeugte lokale Wärmemenge ankommt, und daß die Anzahl dieser Wärmezentren, solange sie nicht zu groß wird, nicht sehr wesentlich ist. Eine quantitative Ausarbeitung der Theorie fehlt noch. Es ist bemerkenswert, daß zwischen dieser Theorie und jener des Verf. insofern ein Berührungspunkt besteht, als beide von dem Durchschlag in der Gasphase ausgehen. Obwohl der Mechanismus bei beiden verschieden angenommen wird, so ist es nicht unmöglich, daß eine Verschmelzung der beiden vorgenommen werden kann.

So haben die schon erwähnten Versuche von Schumann ihn dazu geführt, daß auch er der Elektrodenoberfläche eine besondere Bedeutung beimißt. Um diese Tatsache mit dem Güntherschulzeschen Ansatz in Einklang zu bringen, hat H. Edler als Mitarbeiter von Fajans die Zusatzhypothese entwickelt, daß die Verdampfung der Flüssigkeit im Inneren infolge Siedeverzuges nicht zustande kommt, wohl aber an den Elek-

Digitized by Google

troden. Auf diese Weise wäre der starke Elektrodeneinfluß erklärlich. (Insbesondere der der Wärmeleitfähigkeit des Metalles). Gleichzeitig steht diese Annahme mit der Anschauung von Hayden und Eddy (15) in Einklang, denn durch den Siedeverzug ist das Wahrscheinlichkeitsmoment gegeben, welches ihrer Ansicht nach die Streuung bewirken soll.

Solange nichts Näheres über diese Theorie bekannt ist, läßt sich schwer Stellung dazu nehmen. Es ist aber denkbar, daß auf diese Weise Gasblasen an den Elektroden frei werden, welche dann im vom Verf. entwickelten Sinne zum Durchschlag führen.

8. Zeitliche Vorgänge.

Die in diesem Abschnitt zu behandelnden Einflüsse lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Einerseits handelt es sich um die Frage, ob die Beanspruchungsdauer die Durchschlagsfestigkeit beeinflußt, anderseits darum, ob die Form der Spannungskurve einen dahingehenden Einfluß hat. Beide Fragen können bejaht werden und sind auch experimentell teilweise geklärt.

Theoretisch dagegen ist dieses Kapitel noch kaum behandelt. Die Theorie, welche auch zeitliche Vorgänge genau wiedergibt, müßte schon sehr weit gediehen sein.

Betrachten wir zuerst die Abhängigkeit der Durchschlagsfestigkeit von der Dauer der Beanspruchung.

Whitehead (18) teilt Kurven mit, welche diese Frage zu beanworten gestatten. In logarithmischer Zeichnung hat man zwischen Spannung und Zeitdauer t angenähert eine Gerade.

Im folgenden geben wir einige Zahlen wieder:

Reines Öl bei 14° C		Reines Öl bei 40° C	
t in Sek.	Durchschlagsfeldstärke in kV/cm	t in Sek.	Durchschlagsfeldstärke in kV/cm
30	160	20	150
50	135	350	130
100	120	2800	120
250	105	7000	110
350	90		
1400	80		

Eine ähnliche von Flight (7) herrührende Kurve (mit einer Nadelfunkenstrecke ausgeführt):

t in Sek.	kV/cm max.
10	17.0
20	16.3
40	15.6
80	14.9
160	14.4

Aus diesen Kurven ist ersichtlich, daß mit steigender Dauer die Spannung kontinuierlich abnimmt. Was auffallend ist, ist das Fehlen irgendeines Grenzwertes. Aus diesen Kurven hätte es den Anschein, als ob es überhaupt nicht möglich wäre, eine Durchschlagsfestigkeit anzugeben, da sie stetig mit der Dauer variiert. Dies ist zwar an und für sich richtig, praktisch dagegen nicht. Denn es ist erwiesen, daß eine Dauer von etwa einer Minute zu einem gewissen Grenzwert führt (sog. Minutenfestigkeit). Trägt man die Zeit als Abszisse auf, und die Durchschlagsfeldstärke als Ordinate, so hat man etwa folgende Kurve zu erwarten (verzerrt gezeichnet) (Abb. 1). Der erste Teil, der sich etwa bis zu einer Sekunde

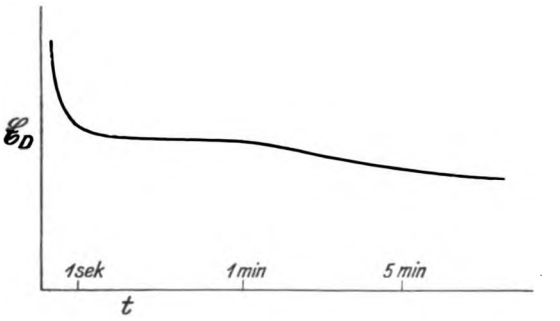


Fig. 1. Abhängigkeit der Durchschlagsfeldstärke von der Belastungszeit (Abszisse in gedrängtem Maß).

erstreckt, ist verhältnismäßig steil, darauf folgt ein annähernd konstantes Gebiet, welches in gewissem Sinne als die „richtige" Durchschlagsfeldstärke zu bezeichnen ist; nach etwa einer Minute folgt dann ein langsames Abnehmen. In den beiden amerikanischen Arbeiten kommt dies nicht zur Geltung, man sieht dort hauptsächlich nur den zweiten Teil der Gesamtkurve.

Der erste Teil in unserer allgemeinen Kurve rührt davon her, daß die Ausbildung des Durchschlagsmechanismus eine gewisse Zeit erfordert. Es handelt sich hierbei um die Größenordnung von etwa einer Sekunde. Weiter unten werden wir für diese Trägheit des Durchschlagsvorganges noch weitere Beweise bringen. Unterschreitet die Dauer die von einer Sekunde, so ist aus diesem Grunde eine höhere Spannung erforderlich, die Durchschlagsfeldstärke steigt. Überschreitet dagegen die Dauer die von etwa einer Sekunde, so fällt die Trägheitswirkung fort und man mißt die richtige Durchschlagsspannung.

Nimmt dann die Dauer noch mehr zu, so kommt offenbar ein zweites Moment hinzu, welches eben die weitere kontinuierliche Abnahme bewirkt. Und zwar sind das sekundäre Veränderungen, die eintreten. Höchstwahrscheinlich sind es bei Flüssigkeiten Verunreinigungen, die infolge ihrer höheren Dielektrizitätskonstante allmählich

Digitized by Google

in das Feld hineingezogen werden und so die Durchschlagsfestigkeit herabsetzen. Oder es wird durch die hohe Spannung Gas frei (z. B. das von den Elektroden absorbierte Gas). Oder es treten lokale Erhitzungen mit Veränderung des Dielektrikums auf. Jedenfalls wird der ursprüngliche Zustand verändert und man bekommt um so geringere Festigkeiten, je länger man beansprucht. Diese zu langen Zeiten sind demnach auch nicht maßgebend und man vermeidet sie besser bei den Messungen.

Dieser Sachverhalt wird auch noch in anderer Weise klar. Man kann nämlich die angelegte Spannung mit immer steigender Geschwindigkeit erhöhen und muß dann den vorigen etwas analoges bekommen. In der Tat wird die Durchschlagsfeldstärke fallen, wenn man zu langsam steigert, etwa unter 10 kV/min. Darüber hinaus erhält man eher den „richtigen" Grenzwert. Zu schnelle Steigerung (über 60 kV/min) ist auch nicht geboten, damit man nicht Spannungserhöhung wegen Trägheit bekommt. Plötzliches Einschalten der Spannung ist schon wegen etwaiger Überspannungen ein unsicheres Verfahren.

Es sei z. B. eine Versuchsreihe von J. Sorge (6) mitgeteilt, um den Einfluß der Steigerungsgeschwindigkeit zu zeigen. Man sieht hier wiederum nur den zweiten Teil unserer allgemeinen Kurve.

Geschwindigk. in kV/min	Xylol	Hexan	Benzin	Öl
1.4	390	370	—	250
6.3	—	370	360	280
12.5	500	370	370	280
30	500	—	380	290
46	500	370	380	290
63	500	—	380	290
78	500	370	—	—

Ganz ähnliche Messungen liegen auch von Toriyama (28) vor, so daß man wohl als begründet ansehen kann, bei der Messung die Spannung um etwa 30—60 kV/min zu steigern.

Geschwindigkeit in kV/min	Öl 1 kV/cm	Öl 2 kV/cm
1.5	400	360
5	440	410
15	460	480
50	490	520

Der Grenzwert ist hier wiederum nicht so deutlich, wie bei Sorge, die Kurven passen sich eher den zitierten englischen Befunden an.

Übrigens sei erwähnt, daß die hier entwickelte Ansicht bezüglich der sekundären Veränderungen nicht von allen geteilt wird. So ist Peek, der Vertreter der Stoßionisationstheorie, der Ansicht, daß infolge Langsamkeit der Vorgänge die Entwicklung der Ströme eine gewisse Zeit braucht. Er setzt die Gleichungen für den Strom an und berechnet die Zeit, die erforderlich ist, bis der Strom auf 0,1 Amp. gestiegen ist. Dieser Wert wird als Durchschlagsstrom betrachtet. Die theoretische Zeitspannungskurve ist jedenfalls den mitgeteilten Kurven der Electrical Research Association durchaus ähnlich.

Der erste Teil der allgemeinen Kurve zeigt sich, wenn man die zeitlichen Vorgänge unter einer Sekunde betrachtet. Am besten eignet sich hierfür die Betrachtung des Einflusses der Frequenz sowie der Kurvenform auf die Durchschlagsfestigkeit. Vergleicht man Wechselspannungen verschiedener Frequenz sowie Gleichspannung, so findet man wachsende Durchschlagsfestigkeit mit steigender Frequenz. Dieses Verhalten ist insofern bemerkenswert, als es bei festen Isolatoren aus anderen Gründen umgekehrt ist. Hier aber liegt die Ursache deutlich darin, daß bei hoher Frequenz, bei der der Maximalwert jeweils zum Bruchteil einer Sekunde wirksam ist und zudem ihre Richtung fortwährend wechselt, so daß sich manche der Spannungswirkungen stets wieder aufheben müssen, der Durchschlag nicht so leicht zustande kommt. Es muß dann die geringe Zeitdauer durch eine Überspannung kompensiert werden, damit der Durchschlag eintreten kann. Als Beweis sollen einige Versuchsergebnisse mitgeteilt werden. Sorge fand in seiner Arbeit für Hexan folgendes:

Frequenz in Hertz	Durchschlagsfeldstärke in kV/cm
0 (Gl. Sp.)	305
50	335
500	455

Folgende Tabelle gibt die Befunde von Dräger (11) wieder:

Frequenz in Hertz	Durchschlagsfeldstärke für Öl 1	Öl 2
0	250	—
25	340	—
50	380	460
150	430	540
225	470	570
800	—	610

In ähnlicher Weise äußert sich der Einfluß des Scheitelfaktors. Je größer derselbe, um so spitzer die Kurve, also um so höher die Durchschlagsfeldstärke bei gleichem Maximalwert. Dies soll auch am Material von Dräger gezeigt werden.

Digitized by Google

Scheitelfaktor	Öl weich filtriert	Öl 1 × hart filtriert	Öl 3 × hart filtriert
1,3	220	310	360
1,5	250	340	390
1,9	270	370	420

Auch eine Versuchsreihe der E. R. A. (18) mag hier folgen. Es handelt sich um ein gereinigtes Öl zwischen Kugelelektroden vom Radius 0,63 cm.

Kurvenform	Elektrodenabstand in mm			
	1,2	2,5	3,0	4,2
	kV/cm	kV/cm	kV/cm	kV/cm
Sinuswelle (Transf.) . . .	130	105	180	155
Spitze Welle (Indukt. Spule)	320	200	200	165

Endlich bleibt die Erörterung von Stoßspannungen. Im Anschluß an das Vorangegangene ist es verständlich, daß dabei die Werte der Durchschlagsfeldstärke noch stärker ansteigen. Von Interesse sind sie aber deshalb, weil die dabei auftretende Spannungserhöhung nur zum Teil auf der Trägheit beruht. Zum andern Teil werden wahrscheinlich ähnliche Momente mitwirken, wie beim Durchschlag ganz dünner Schichten: nämlich Energieverhältnisse. Es ist wahrscheinlich, daß bei Vorgängen, die nach Millionsteln Sekunden zählen, der Durchschlag nicht so sehr von der Feldstärke, als von der zur Verfügung stehenden Energie abhängt.

Hayden und Steinmetz (30) haben eine diesbezügliche Untersuchung ausgeführt und gefunden, daß in der Tat, bei im Verhältnis zur Feldstärke zu geringer Energie die Feldstärke ihre Bedeutung verliert und der Funkenabstand ausschließlich eine Funktion der Energie wird. Empirisch erhielten sie für Kugelelektroden in diesem Gebiet

$$E = 10 d^{3/4}$$

wo E = Energie. Für Nadelelektroden erhielten sie:

$$E = 0{,}24 + 0{,}7\, d.$$

Folgende Tabelle gibt die Ergebnisse wieder. Als Maß der Energie diente der Strom, welcher in der Primärwicklung des Transformators floß Die Zahlen geben kV an.

Strom	Kugelelektroden				Nadelelektroden	
	Abstand 0,05 cm	0,1 cm	0,2 cm	0,4 cm	0,05 cm	0,1 cm
(60 Hz)	18	25	32	42	8	18
4 A (Stoß)	30	35	45	60	10	35
2	42	52	68	—	15	65
1	80	—	—	—	20	

Toriyama hat ebenfalls die Durchschlagsfeldstärke bei Stoßspannungen untersucht. Die Anordnung war die, daß zwei parallele Kondensatoren durch eine Zündfunkenstrecke plötzlich entladen werden. Sind die beiden Kondensatoren durch einen hochohmigen Widerstand verbunden, so befindet sich im Moment der Entladung an den Enden dieses Widerstandes eine kurzdauernde Hochspannung. Aus der Zeitkonstante des Kreises läßt sich die Dauer der Stoßspannung ermitteln. Toriyama berechnet die Zeiten, innerhalb welcher die Spannung nicht mehr als um 1 Proz. gesunken ist. Die Ergebnisse waren folgende:

Stoßdauer in Mikrosekunden	Durchschlagsfestigkeit in kV/cm
0,3	1050
5,8	950
8,0	900

Es handelt sich also um sehr starkes Ansteigen der Durchschlagsfestigkeit gegenüber den Werten bei Dauerbeanspruchung.

E. Marx (45) hat durch eine ähnliche Anordnung aus festen und flüssigen Stoffen bestehende Serienschaltungen untersucht. Uns interessieren hier einige Ergebnisse bezüglich reiner Flüssigkeiten. Insbesondere untersuchte er Wasser, dessen Leitwert bei so kurzen Beanspruchungen nicht stört. Es ergab sich auch hier, daß Leitwertsänderungen bis zu einer gewissen Grenze ohne Einfluß waren. Man sieht auch hier wiederum wie in Abschn. 2 die schon erwähnte Tatsache, daß Stoßspannung gegenüber Wasser als Isolator aufgefaßt werden kann. Es hatte einen Leitwert von etwa $50 \cdot 10^{-6}$ S/cm. Marx erhielt folgende Zahlen:

Abstand in mm	Durchschlagsfestigkeit in kV/cm
1	410
2	400
3	350
4	320
5	290

Digitized by Google

Man sieht, sie sind von derselben Größenordnung wie für organische Flüssigkeiten.

Zum Schluß erwähnen wir Versuche von Dräger, welche darauf hinzielten, diese Zeitabstände, welche bis zum Durchschlag eintreten, oder aber die Spannung selbst durch Bestrahlung mit verschiedenen Strahlenarten herabzusetzen. Die Verhältnisse sind hier natürlich lange nicht so einfach, wie bei Gasen, wo die Verzögerung durch äußere Agenzien glatt aufgehoben werden kann. Hier kann sie nur in gewissem Grade herabgesetzt werden. Er führte seine Versuche mit Ultraviolett-, Röntgen- und Radiumstrahlen aus.

Das Ergebnis der Versuche mit Ultraviolettstrahlen, welche von einer Bogenlampe erzeugt wurden, zeigt folgende Tabelle. Verwendet wurde eine Kugelfunkenstrecke sowie Wechselspannung von 50 Hertz. Wurde die Spannung gleichmäßig gesteigert, so ergaben die bestrahlten Proben geringere Durchschlagsfestigkeiten (in kV/cm).

unbelichtet	belichtet
665 kV/cm	620 kV/cm
630	610
695	665
650	565

Blieb die Feldstärke konstant auf 620 kV/cm, so brauchten die belichteten Proben kürzere Zeit zum Durchschlag.

unbelichtet	belichtet
85 Sek.	14 Sek.
138	23
97	25

Ähnliche Ergebnisse liegen für Röntgenstrahlen vor. Es wurden harte Strahlen verwendet. Die Erzeugung geschah mit 45 kV Gleichspannung. Bei langsamer Steigerung ergaben sich folgende Festigkeiten.

unbelichtet	belichtet
560 kV/cm	525 kV/cm
545	535
600	560

Wurde 530 kV/cm angelegt, so sind die Verzögerungszeiten in Sec.:

unbelichtet	belichtet
284 Sek.	2 Sek.
32	19
31	11

In derselben Weise für Radiumstrahlen:

unbelichtet	belichtet
545 kV/cm	480 kV/cm
570	480
490	430

Und bei konstanter Spannung:

Durchschlagsfestigkeit in kV/cm	unbelichtet	belichtet
460	121 Sek.	30 Sec.
495	48	3

Am wirksamsten scheinen die Radiumstrahlen zu sein.

Wir fassen nochmals das in diesem Abschnitt Gesagte zusammen. Es kommen der Reihe nach drei Gründe für die Erhöhung der Festigkeit mit abnehmender Belastungszeit vor. Der erste Grund kommt für Zeiten über 1 Sek. Dauer in Frage: Es sind Verunreinigungen, Fasern und Wassertropfen, die allmählich das Öl zwischen den Elektroden verschlechtern. Der zweite Grund kommt vor bei Belastungen, deren Dauer kleiner als etwa 1 Sek. ist: Es ist die Trägheit des zum Durchschlag führenden Vorganges. Der dritte Grund spielt bei Stoßspannungen von der Größenordnung 1 Millionstel Sek. eine Rolle: Es ist die Bedingung einer Mindestenergie.

Das ganze Gebiet hat neuerdings R. Nacher (46) untersucht, und zwar bei Transformatorenöl, Petroleum, Rizinusöl und Xylol. Die Dauer der Beanspruchung belief sich von 100 bis $3 \cdot 10^{-9}$ Sek. Er erhielt eine etwa zehnfache Erhöhung der Festigkeit mit abnehmender Dauer. Seiner Ansicht, daß die Verschlechterung ausschließlich auf Brückenbildung durch Faserteilchen beruhen würde, können wir uns auf Grund des oben Gesagten nicht anschließen.

III. Einfluß physikalischer Zustandsgrößen.

9. Temperatur.

Die Temperatur beeinflußt nicht unwesentlich die Festigkeit von Flüssigkeiten. Im allgemeinen nimmt letztere mit steigender Temperatur ab. Ganz bedeutend wird diese Abnahme in der Nähe des Siedepunktes.

In einzelnen Fällen hat man auch ein Ansteigen der Festigkeit mit der Temperatur, so insbesondere bei Ölen, zwischen 0 und 70° C. Leider läßt sich die Temperaturabhängigkeit nicht leicht dazu verwerten, unter den vorhandenen Theorien zu entscheiden, da sie qualitativ durch jede erklärt werden kann. Man wird jedenfalls quantitative Über-

Digitized by Google

einstimmung verlangen müssen, soll man zu einer der Theorien mehr Vertrauen haben als zur anderen.

Für nichtvisköse organische Flüssigkeiten erwähnen wir die Arbeit von Sorge (6). Bei Hexan sieht man deutlich, wie die Festigkeit beim Siedepunkt rasch abfällt. Die Plattenelektroden hatten einen Abstand von 0,5 mm.

Temperatur in °C	Durchschlagsfestigkeit in kV/cm Xylol	Hexan
20	455	365
30		360
40	465	355
50	—	350
60	460	325
65	—	300
68.5	—	280
69	—	230
80	460	—
100	405	—

Es ist bedauerlich, daß für diese Gruppe von Stoffen die von Sorge beinahe die einzige Arbeit ist. Sie haben in der praktischen Elektrotechnik wenig Bedeutung, dies ist der Grund, warum sie so wenig untersucht werden.

Um so öfter ist Transformatorenöl untersucht worden. Hier findet man das schon erwähnte Steigen der Durchschlagsfestigkeit zwischen 0 und etwa 60°. Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse von Friese (13).

Temperatur in °C	Durchschlagsfestigkeit in kV/cm
0	80
20	130
40	165
60	175
80	170
100	165
120	150

Ähnliche Kurve findet Spath (9):

Temperatur in °C	Durchschlagsfestigkeit in kV/cm
10	290
30	340
50	360
70	380
90	360

Auch die Kurve von Dräger (11) sei mitgeteilt, und zwar der aufsteigende Ast. Neben der Temperatur steht auch gleich die Viskosität in absoluten Einheiten, ferner in der vierten Spalte die nach der Theorie des Verf. berechneten Werte, worauf wir weiter unten noch zurückkommen.

Temperatur in °C	Viskosität in abs.	Durchschlagsfestigkeit gefunden	berechnet
20	0,59	294	295
40	0,18	322	319
60	0,098	354	345
80	0,054	382	388

Unterhalb von 0° hat man ebenfalls negativen Temperaturkoeffizienten, wie über 70°. Sehr deutlich geht das z. B. aus einer Kurve von H. Tobey (47) hervor, der die Durchschlagsfestigkeit bis unter — 10° verfolgte. Hier befindet sich der sogenannte Stockungspunkt des Öles, welches von da ab immer mehr die Eigenschaften eines festen Körpers annimmt, dessen elektrische Festigkeit (entsprechend der mechanischen) höher liegt als für Flüssigkeiten. Daher ist es verständlich, daß hier die Durchschlagsfestigkeit wieder ansteigt.

Temperatur	Durchschlagsspannung Maximalwert
— 10	105
0	65
+ 10	65
20	67
30	68

Die Gesamtkurve muß daher *S*-förmigen Verlauf haben. Das ganze Gebiet hat Toriyama aufgenommen.

Temperatur	Durchschlagsfestigkeit in kV/cm
— 60	700
— 10	470
+ 20	490
40	520
60	550
80	570
105	510

Wenig erklärlich ist ein Befund von Flight (7), wonach der positive Temperaturkoeffizient bei wagerechter Funkenstrecke größer ist als bei lotrechter und nicht einmal bei 100° C ins negative umschlägt. Er versucht, den Sachverhalt durch die mechanischen Strömungen im Öl zu deuten.

Temperatur	Durchschlagsfestigkeit in kV/cm wagerecht	lotrecht
20	110	170
40	145	215
60	180	260
80	250	275
100	335	240

Digitized by Google

Nun zur Erklärung der vorhandenen zwei Effekte. Der erste scheint die allgemeine Tendenz auszudrücken, daß bei Abwesenheit von störenden Einflüssen die Festigkeit stets mit steigender Temperatur abnimmt. Die Peeksche Ionisationstheorie erklärt das damit, daß infolge der höheren Ionenbeweglichkeit der Durchschlagsstrom leichter zustande kommen kann. Güntherschulze (43) erklärt sie auf Grund seiner Verdampfungstheorie folgendermaßen: Die Arbeit der Ionen wird zur Verdampfung der Flüssigkeit verwendet. Mit steigender Temperatur nimmt die Verdampfungswärme ab, folglich genügt eine geringere Arbeit, also eine kleinere Feldstärke, um den Durchschlag einzuleiten. Diese Erklärungen sind zunächst rein qualitativ.

Die Theorie des Verf. (36) erklärt diesen Zusammenhang wie folgt: Da die elektrischen Kräfte die kapillaren Kräfte zu überwinden haben, diese aber mit steigender Temperatur abnehmen, so nimmt die Durchschlagsfeldstärke auch ab. Dazu kommt noch, daß das Volum der vorhandenen Gasblasen bei steigender Temperatur zunimmt, der Durchschlag also leichter erfolgt.

Nach der im 6. Abschnitt gegebenen Gleichung läßt sich wenigstens die Größenordnung des Effektes berechnen. Geht man von der vereinfachten Gleichung

$$\mathfrak{E}_D = \sqrt{\frac{\gamma}{a}}$$

aus und schreibt für γ

$$\gamma = \gamma_0 (1 - \nu t)$$

und für a

$$a^3 = a_0^3 (1 + \alpha t),$$

so hat man näherungsweise

$$\mathfrak{E}_D = \sqrt{\frac{\gamma_0}{a_0}\left[1 - \left(\nu + \frac{\alpha}{3}\right) t\right]}.$$

Nun ist $\nu \sim 0{,}004$ und $\alpha = 0{,}0036$, also

$$\mathfrak{E}_D = \sqrt{\frac{\gamma_0}{a_0}(1 - 0{,}005\, t)}.$$

Daraus hat man

$$\frac{1}{\mathfrak{E}_D}\frac{d\mathfrak{E}_D}{dt} = \frac{0{,}0025}{1 - 0{,}005\, t}.$$

Die Gleichung zeigt, daß die prozentuale Änderung mit steigender Temperatur zunimmt. Dies entspricht den experimentellen Befunden. Die Gleichung gilt weder für zu tiefe Temperaturen, wo die Viskosität und auch andere Momente in den Vordergrund treten, noch für zu hohe Temperaturen, schon weil da die Oberflächenspannung weniger als linear mit der Temperatur abnimmt.

Für 100° C ergibt die Formel 0,005, also für 1c° Temperaturänderung 5 Proz. Aus der Kurve von Sorge für Xylol hat man für 100° 415 kV/cm, für 90° 440: Das gibt 6 Proz. für 10°. Die Kurve von Toriyama gibt für 100° 540 kV/cm, für 90° 570. Das gibt 5 Proz. für 10°. Für 50° C ergibt die Formel 3,3 Proz. für 10°. Aus der Kurve von Sorge für Hexan hat man für 55° 340 kV/cm, für 45° 353, das gibt 3,7 Proz. für 10°. Wie ersichtlich, stimmt die Gleichung in diesem Gebiet recht gut mit der Erfahrung.

Was nun den zweiten Effekt betrifft, nämlich die Erhöhung der Festigkeit im Gebiet von 0 bis 70° bei Ölen, so hängt das offenkundig mit der Viskosität zusammen. Güntherschulze sagt, daß die Reibung der Ionen in flüssigeren Lösungsmitteln geringer wird, dementsprechend sinkt die Arbeit und die erzeugte Wärme, folglich ist die Verdampfung erschwert. Der Gedanke ist ebenfalls nur qualitativ ausgeführt worden.

Manche Autoren stehen auf dem Standpunkt, daß dieser Effekt auf Verunreinigungen, insbesondere auf steigender Entfeuchtung mit zunehmender Temperatur beruht. So hat z. B. T. Hirobe (48) bei ganz reinen Ölen nur sehr geringe Änderungen in der Festigkeit zwischen 15 und 16° gefunden. In ähnlichem Sinne spricht der Befund von Peek, wonach durch Auskochen des Öles der Effekt verschwinden würde. Wird das Öl erwärmt, so nimmt seine Festigkeit zu, wird es daraufhin abgekühlt, so bleibt die Festigkeit auf derselben Stufe stehen. Er erhielt folgende Zahlen:

Temperatur in °C	Durchschlagsspannung in kV
28	45
40	48
55	51
70	52
87	52
28	52

Dieser Befund ist aber nicht ganz eindeutig, denn da die Feuchtigkeit für sich einen starken Einfluß auf die Festigkeit hat, ist es besser, mit Ölen zu arbeiten, die im Laufe des Versuches ihre Feuchtigkeit nicht ändern.

Die Theorie des Verf. erklärt ebenfalls den Einfluß der Viskosität, wie an der in Abschnitt 6 mitgeteilten Gleichung ersichtlich, wobei allerdings nicht zu vergessen ist, daß der Ansatz $\frac{k}{\eta}$ für den Viskositätseinfluß nicht theoretisch begründet ist. Vergleicht man sie aber mit der Erfahrung, so ist beste Übereinstimmung vorhanden, wie die Tabelle des Drägerschen Versuches zeigt. Aber es wäre sehr erwünscht, den hydrodynamischen Vorgang, der dem angenommenen Mechanismus zugrunde liegt, mathematisch

Digitized by Google

zu verfolgen, um wenigstens die Größenordnung der Konstante k theoretisch begründet zu sehen.

Zum Schluß sei auch noch die von Schumann gefundene Temperaturabhängigkeit der Polarität des Durchschlages erwähnt. Wie in Abschnitt 6 erwähnt, ist die Festigkeit für negative Spitzen größer als für positive. Die Verhältniszahl der beiden Spannungen nimmt nun mit steigender Temperatur etwas zu, wie folgende Tabelle zeigt:

Temperatur in °C	Polaritätsverhältnis
20	1,17
40	1,22
60	1,27
80	1,30

10. Druck.

Als letzter der zu betrachtenden Einflüsse auf die Durchschlagsfestigkeit bleibt der atmosphärische Druck. Die Festigkeit nimmt mit steigendem Druck in sehr starkem Maße zu. Für Gase liegen erste Anfänge vor, diese Erscheinung technisch z. B. für statische Voltmeter sowie verlustlose Kondensatoren auszunützen, bei Flüssigkeiten ist bis jetzt kein Gebrauch davon gemacht worden[1]).

Einige Autoren untersuchten den Einfluß des Druckes unterhalb von einer Atmosphäre. So z. B. Friese (13), dessen Befunde bei Wechselspannung durch folgende Zahlen wiedergegeben werden:

Druck in mm *Hg*	Durchschlagsfestigkeit in kV/cm
400	170
500	180
600	190
700	200

oder in Gleichungsform:

$$\mathfrak{E}_D = 122 + 86\,p,$$

falls p in Atmosphären gemessen wird.

Weiter untersuchte Sorge (6) dieses Druckgebiet mit Kupferplatten in einem Abstand von 0,5 mm. Aus technischen Gründen konnte er nicht unter 350 mm kommen, obwohl gerade dieses tiefe Druckgebiet von besonderem Interesse wäre.

Druck in mm *Hg*	Durchschlagsfestigkeit in kV/cm	
	Xylol	Hexan
750	475	375
650	430	350
550	395	315
450	340	280
350	305	255

1) Einen Vorschlag für ein Hochspannungskabel unter Druck enthält das amerikanische Patent Nr. 1524124 von Fisher und Atkinson.

Drückt man diese Werte ebenfalls in Gleichungen aus, so erhält man für Xylol

$$\mathfrak{E}_D = 159 + 320\,p$$

und für Hexan

$$\mathfrak{E}_D = 144 + 235\,p.$$

Sorge hat seine Kurven mit der Frieseschen Kurve verglichen und gefunden, daß sich alle drei im Punkte: 125 mm Druck und 106 kV/cm schneiden. Ob diesem Punkte eine reelle Bedeutung zukommt, ist noch fraglich.

In tiefem Druckgebiet arbeitet auch W. Kieser (49). Seine Messungen erstrecken sich auf drei Ölsorten, Hexan und Xylol. Die Festigkeit nimmt linear bis zu einem bestimmten Druck ab, von welchem abwärts bis zum Dampfdruck die Festigkeit konstant bleibt. Bei Ölen ist in diesem letzten Gebiet die Streuung nur 1 Proz., bei Hexan und Xylol fehlt diese Abnahme der Streuung. Der Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Festigkeit verschwindet bei tiefsten Drucken.

Drucke über einer Atmosphäre hat F. Kock (39) untersucht. Er verwendete stählerne Gefäße, in welche eine Zylinderfunkenstrecke eingebaut war. Die Drucke erzeugte er teils mit einer hydraulischen Pumpe, teils mit komprimierter Luft. Er untersuchte Petroleum, Rizinusöl und Gargoyle-Transformatorenöl, letzteres bei 60 und 20 periodiger Wechselspannung sowie Gleichspannung. Man sieht hier wieder, entsprechend dem im Abschnitt 8 Gesagten, die Zunahme der Festigkeit mit der Frequenz.

Druck in Atm.	Petroleum	Rizinusöl	Transformatorenöl		
			60 Hz	20 Hz	Gl.-Sp.
0	155	140	105	100	100
10	330	310	210	200	170
20	420	410	320	280	220
30	480	480	390	340	250
40	510	510	440	390	255
50	530	530	—	—	—
60	—	540	—	—	—
70	—	540	—	—	—

Die Kurven verlaufen anfangs geradlinig, biegen dann aber nach der Abszissenachse ab und manche streben sogar einem Grenzwert zu. Kock hat für das lineare Gebiet den vorigen analoge Gleichungen aufgestellt, jedoch sieht man hier, daß für diesen größeren Druckbereich diese Gleichungen ungenügend werden.

Da die Öle in diesen Versuchen nicht genügend gereinigt waren, enthielten sie viel Staub- und Faserteilchen, so daß sie dadurch an Bedeutung etwas verlieren. Da jedoch ähnliche Versuche bis jetzt noch nicht wiederholt wurden, so müssen

Digitized by Google

wir sie einstweilen für die theoretischen Überlegungen verwerten.

Eine Erklärung für diese starke Druckabhängigkeit gibt ungezwungenerweise die Theorie von Güntherschulze. Erstens nimmt nämlich die gesamte Verdampfungswärme mit dem Druck zu: die latente Wärme ist zwar druckunabhängig, die maximale Arbeit dagegen nimmt zu. Deshalb wird die zur Verdampfung erforderliche elektrische Arbeit und die Durchschlagsfeldstärke größer.

Zweitens findet in der gebildeten Dampfblase der Durchschlag mit steigendem Druck erst bei höherer Feldstärke statt, genau so wie bei Gasen die Spannung mit dem Druck steigt. Dies hat bekanntlich in der Abnahme der mittleren freien Weglänge seinen Grund.

Eine wesentliche Stütze der Theorie liegt in dem Befund von F. Hayashi (50), wonach die Spannungsdruckkurve für Kohlendioxyd bei Zimmertemperatur in der Nähe des Verflüssigungspunktes (59 Atm.) keinerlei Unstetigkeit aufweist. Da die Verdampfungswärme in diesem Gebiet (nicht weit vom kritischen Punkt) relativ klein ist, so tritt dieser Term in der Durchschlagsfeldstärke hier zurück, es bleibt nur der Term des Gasdurchschlages übrig, und die Theorie erklärt demnach ohne weiteres die Stetigkeit der Kurve.

Die soeben zitierten Befunde von Kieser sprechen für die Edlersche Erweiterung der Theorie von Güntherschulze (s. Abschn. 7). Da nämlich in der Nähe des Dampfdruckes der Siedeverzug geringer wird, so wäre es verständlich, daß die Streuung und der Einfluß des Elektrodenmaterials hier verschwinden.

Die von Kock gefundene Druckabhängigkeit wird auch durch die vom Verf. herrührende Theorie erklärt. Wir hatten die Gleichung

$$\mathfrak{E}_D^2 = \frac{\gamma}{a} + \frac{k}{\eta} p \cdot$$

Wir geben im folgenden tabellarisch einen Vergleich der beobachteten und berechneten Werte für Petroleum und Transformatorenöl.

Druck in Atm.	Durchschlagsfeldstärke in kV/cm			
	Petroleum		Transformatorenöl	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
0	155	153	105	108
10	330	306	210	238
20	420	405	320	319
30	480	484	390	383
40	510	550	440	438

In Gleichungsform geschrieben, hat man für Petroleum

$$\mathfrak{E}_D^2 = 2{,}35 \cdot 10^4 + 0{,}70 \cdot 10^4 p$$

und für Transformatorenöl

$$\mathfrak{E}_D^2 = 1{,}15 \cdot 10^4 + 0{,}45 \cdot 10^4 p.$$

($\mathfrak{E}_D$ in kV/cm und p in Atmosphären gemessen.) Der gekrümmte Kurvenverlauf wird durch die Gleichungen richtig wiedergegeben.

Wie erinnerlich, konnte im vorigen Abschnitt die Temperaturabhängigkeit der Durchschlagsfeldstärke für Transformatorenöl auch richtig berechnet werden. Die für die Drägersche Versuchsreihe verwandte Gleichung lautet

$$\mathfrak{E}_D^2 = 8{,}1 \cdot 10^4 + \frac{0{,}38}{\eta} 10^4 p \cdot$$

Für Zimmertemperatur ($\eta = 0{,}59$) wird der Faktor von p; $0{,}64 \cdot 10^4$, was der Größenordnung nach gut mit dem aus den Kockschen Versuchen folgenden Wert $0{,}45 \cdot 10^4$ übereinstimmt.

Mit dem Frieseschen Versuch läßt sich die Formel nicht gut in Einklang bringen. Die Änderungen unter einer Atmosphäre scheinen jedenfalls nach dem Experiment wesentlich größer zu sein als über einer Atmosphäre. Die Kurve scheint hier eine Unstetigkeit zu haben. Vielleicht wird aber diese Unstimmigkeit bei einer neuen Versuchsreihe, welche mit demselben Material und derselben Apparatur das ganze Gebiet durchnimmt, verschwinden.

Was den Befund von Hayashi betrifft, so steht er keineswegs mit unserer Gleichung in Widerspruch. Es ist nämlich zu bedenken, daß wir stillschweigend die Annahme machten, die Luftschicht sei ionisiert und der Durchschlag erfolge erst dann, wenn das mechanische Hindernis überwunden werden kann. Für zu hohe Drucke muß sich aber die Sachlage ändern. Die zweite Bedingung wird hier erfüllt sein, und zwar bei einer Feldstärke, bei der die erste Bedingung noch nicht erfüllt ist. Bei hohen Drucken wird also die Durchschlagsbedingung mit der des Durchschlages der Luftschicht zusammenfallen, so daß beim Verdampfungspunkt keine Unstetigkeit zu erwarten ist.

Übrigens fällt es hier wieder auf, daß zwischen der Theorie von Güntherschulze und der des Verf. auch betreffs der Druckabhängigkeit ein Berührungspunkt vorhanden ist. In beiden wird sie durch die Arbeit in der Gasphase gegen den äußeren Druck erklärt. Während diese bei uns in der Ausdehnung der Gasblase zum Ausdruck kommt, ist sie bei Güntherschulze in der gesamten Verdampfungswärme enthalten.

In diesem Sinne könnte man also den Mechanismus nach Güntherschulze als einen Grenzfall unseres Ansatzes, nämlich jenen für hohe Drucke, auffassen.

Digitized by Google

Literatur.

1) K. Przibram, Physik. Zeitschr. **5**, 574, 1904.
2) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. **17**, 346, 1905.
3) M. Wien, Ann. d. Phys. **83**, 327, 1927.
4) E. Arnold, Die Wechselstromtechnik. Springer, Berlin 1922.
5) I. Almy, Ann. d. Phys. **1**, 508, 1900.
6) J. Sorge, Arch. El. **13**, 189, 1924.
7) I. Flight, B.E.A.M.A. **9**, Februar 1921.
8) H. Zipp, Mitt. Ver. Elektr. Werke, S. 430, 1922.
9) W. Spath, Arch. El. **12**, 331, 1923.
10) F. Schröter, Arch. El. **13**, 67, 1923.
11) K. Dräger, Arch. El. **13**, 366, 1924.
12) F. Peek, Gen. Electr. Rev. **18**, 821, 1915.
13) R. Friese, Wiss. Veröff. Siem.-Konz. **1**, 41, 1921.
14) A. Gyemant, Zeitschr. f. Phys. **33**, 789, 1925.
15) I. Hayden u. W. Eddy, Journ. A.I.E.E. **41**, 138, 1922.
16) W. Zimmermann, Electr. Journ. **7**, 231, 1928.
17) A. Schwaiger, Elektr. Festigkeitslehre. Springer, Berlin 1925.
18) S. Whitehead, Dielectric phenomena II. Benn, London 1928.
19) F. Peek, Dielectric phenomena in High Voltage Engineering. New York.
20) A. Heydweiller, Wied. Ann. **48**, 213, 1893.
21) M. Töpler, ETZ **28**, 998, 1907.
22) F. Farmer, Proc. A.I.E.E., S. 2193, 1913.
23) A. Schwaiger, ETZ **48**, 1657, 1927.
24) F. Wöhr, Arch. El. **20**, 444, 1928.
25) L. Dreyfuss, Arch. El. **13**, 121, 1924.
26) A. Roth, Hochspannungstechnik. Springer, Berlin 1927.
27) W. O. Schumann, Elektrische Durchbruchsfeldstärke. Springer, Berlin 1923.
28) Y. Toriyama, Arch. El. **19**, 31 (1927).
29) P. Shaw, Proc. Phys. Soc. London **20**, 289, 1906.
30) I. Hayden u. C. P. Steinmetz, Proc. A.I.E.E., S. 747, 1910.
31) E. Wedmore, Electrician **87**, 702, 1921.
32) E. Jona, Atti Assoc. Elettrot. Ital. H. 1, 1907.
33) M. Vogelsang, ETZ, **37**, 153, 1916.
34) A. Nikuradse, Arch. El. **20**, 403, 1928.
35) V. Engelhardt, Arch. El. **13**, 181, 1924.
36) A. Gyemant, Zeitschr. f. techn. Phys. **9**, 398, 1928.
37) E. Marx, Arch. El. **20**, 579, 1928.
38) I. Almy, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **1**, 95, 1899.
39) F. Kock, ETZ **36**, 85, 1915.
40) A. Gyemant, Wiss. Veröff. Siem.-Konz. **5**, H. 3, 87, 1927.
41) A. Gyemant, Wiss. Veröff. Siem.-Konz. **7**, H. 1, 134, 1928.
42) L. S. Ornstein, G. I. D. J. Willemse u. I. H. G. Mulders, Zeitschr. f. techn. Phys. **9**, 241, 1928.
43) A. Güntherschulze, Jahrbuch d. Radioakt. u. Elektr. **19**, 92, 1922
44) P. Böning, Zeitschr. f. Fernm. **9**, 161, 1928.
45) E, Marx, ETZ **49**, 50, 1928.
46) R. Naeher, Arch. El. **21**, 169, 1928.
47) H. Tobey, Trans. A.I.E.E., S. 1189, 1910.
48) T. Hirobe, Electrician **86**, Nr. 2235, 1921.
49) W. Kieser, Arch. El. **20**, 374, 1928.
50) F. Hayashi, Ann. d. Phys. **45**, 431, 1914.

(Eingegangen 25. November 1928.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Eine einfache Methode zur Bestimmung von $\frac{C_p}{C_v}$.

Von E. Rüchardt.

Seit einiger Zeit sind Glasröhren im Handel, die einen so genau vorgeschriebenen und so exakt kreisrunden Querschnitt haben, daß eine käufliche Präzisionsstahlkugel von gleichem Durchmesser fast luftdicht in dem Rohr gleitet. Läßt man die Kugeln in die vertikal gehaltene Röhre hineinfallen und verschließt schnell das untere Röhrenende mit der Hand, so bleibt die Kugel unter raschen Pendelbewegungen stecken und sinkt dann nur ganz allmählich tiefer. Ich habe ein derartiges Rohr zuerst bei Herrn Gudden in Erlangen vor etwa $1^1/_2$ Jahren gesehen. Jetzt liefert die Firma Leybold solche Röhren von 55 cm Länge u. 1,6 cm lichter Weite mit einer passenden Stahlkugel. Im folgenden soll kurz ein instruktiver Vorlesungsversuch beschrieben werden, der sich mit Hilfe dieser Röhre ausführen läßt.

Steckt man die Röhre senkrecht in einen durchbohrten Gummistopfen, der eine 5 bis 6 Liter fassende Glasflasche luftdicht verschließt und läßt die Kugel in die Röhre fallen, so führt die Kugel wenig gedämpfte Schwingungen mit einer Periode von fast 1 sec aus. Die Bestimmung der Schwingungsdauer liefert das Verhältnis der spezifischen Wärmen $\frac{C_p}{C_v}$ für das in der Flasche eingeschlossene Gas. Dieses kann leicht variiert werden wenn die Flasche unten seitlich noch mit einem Glashahn versehen ist.

Es sei: m Masse der Kugel, q Rohrquerschnitt, V Volumen der Flasche und des unteren Rohrteiles, b Barometerdruck, p Druck in der Flasche.

Die Kugel befindet sich im Gleichgewicht wenn

$$p = b + \frac{mg}{q}$$

Digitized by Google

ist. Schwingt die Kugel um die Strecke x über die Gleichgewichtslage hinaus, wobei der Druck p sich um dp ändert, so gilt

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = q\, dp.$$

Da der Vorgang adiabatisch erfolgt, hat man $pV^K = \text{const}$ und durch Differentiation nach V:

$$dp = -kp \frac{dV}{V} = -\frac{kpqx}{V},$$

also:

$$\frac{m d^2x}{dt^2} = -\frac{kpq^2x}{V}.$$

Die Periode dieser Schwingung ist

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{mV}{kpq^2}},$$

und es folgt

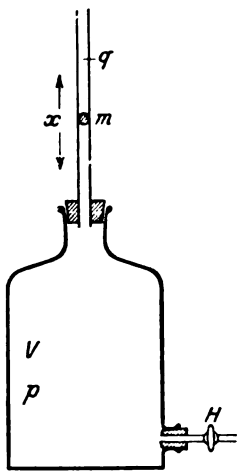
$$k = \frac{4\pi^2 m V}{q^2 p T^2}.$$

Bei meinen Versuchen betrug:

$V = 5270$ ccm
$q = 2{,}01$ cm²
$m = 16{,}65$ g
$b = 72{,}3$ cm $Hg = 9{,}6 \cdot 10^5 \frac{\text{Dyn}}{\text{cm}^2}$.

Woraus sich berechnet $p = 9{,}69 \cdot 10^5 \frac{\text{Dyn}}{\text{cm}^2}$.

Die Versuche wurden mit Luft und Kohlensäure ausgeführt. Beide Gase waren weder gereinigt noch getrocknet. CO_2 wurde einem Kippschen Apparat entnommen.



Da T quadratisch in die Formel für k eingeht, muß die Schwingungsdauer ziemlich genau bestimmt werden. Für Vorführungszwecke genügt immerhin eine Stoppuhr, die $^1/_{10}$ sec genau gibt, da man 10 ganze Schwingungen bequem beobachten kann. Ich habe bei den Messungen einen Chronographen benutzt und 10 mal die Zeit für je 10 ganze Schwingungen bestimmt. Es ergab sich:

$T = 0{,}797 \pm 0{,}005$ für Luft
$T = 0{,}834 \pm 0{,}004$ für CO_2

Die Ausrechnung ergibt:

$k = 1{,}39$ statt $1{,}40$ für Luft
$k = 1{,}27$ statt $1{,}30$ für CO_2

Die Genauigkeit entspricht der Genauigkeit der Zeitbestimmung, so daß andere größere Fehlerquellen nicht vorhanden zu sein scheinen. Die Methode hat für Zwecke der Vorlesung nicht nur den Vorteil, das Verhältnis $\frac{C_p}{C_v}$ rasch und ziemlich genau zu liefern, sondern demonstriert auch sehr anschaulich die adiabatische Elastizität der Gase. Zu Präzisionsmessungen ist eine ähnliche Methode mit schwingendem Quecksilber in einem U-Rohr bereits von Assmann[1]) und P. A. Müller[2]) vor langer Zeit benutzt worden; doch ist die hier beschriebene wegen ihrer Einfachheit und Übersichtlichkeit für Demonstrationszwecke geeigneter.

1) Assmann, Pogg. Ann. **85**, 1, 1852.
2) P. A. Müller, W. Ann. **18**, 94, 1883.

München, Physik. Inst. der Universität, den 28. Dezember 1928.

(Eingegangen 29. Dezember 1928.)

Über einen Fall von direktem Übergang der unselbständigen zur selbständigen Elektrizitätsleitung in stark ionisierten Gasen von hohem Druck.

Von Rudolf Thaller.

Die normale Strom-Spannungscharakteristik eines etwa durch Röntgenstrahlen, β- und γ-Strahlen oder durch ultraviolette Lichtstrahlen ionisierten Gases ist bekanntlich durch eine Kurve von der Form wie sie Fig. 1 zeigt darzustellen.

Zu Beginn steigt die Stromstärke proportional der angelegten Spannung. Bei weiterer Spannungssteigerung nimmt die Stromstärke weniger als proportional zu, bis schließlich als praktisch konstanter Höchstwert der Sättigungsstrom erreicht wird. Ist die Sättigungsstromstärke erreicht, so kann die Feldspannung im

Digitized by Google

allgemeinen bei Gasen von hohem Druck (Atm. Druck) um mehrere 100 Proz. erhöht werden, ohne daß eine merkliche Zunahme der Stromstärke festgestellt werden könnte. Während also bei konstanter Ionisierungsquelle, Röntgenstrahlen

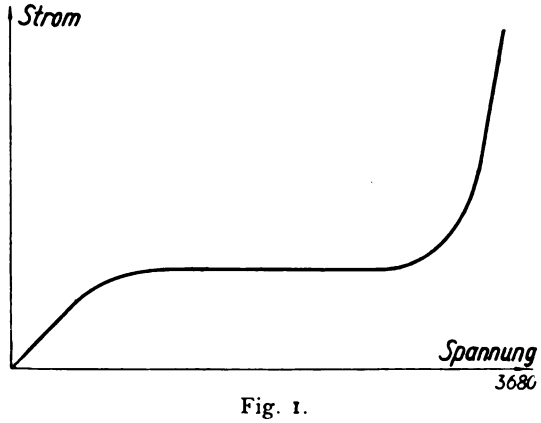


Fig. 1.

usw. bei geringer Spannungszunahme der dauernd erzeugte und vorhandene Trägerbestand im Vergleich zur Trägerabwanderung unerschöpflich ist (Ohmsches Gesetz) wird bei vorhandener Sättigungsspannung der Trägerbestand völlig erschöpft. Steigt die Spannung um ein Vielfaches der Sättigungsspannung, so tritt schließlich ein verhältnismäßig rasches, lawinenartiges

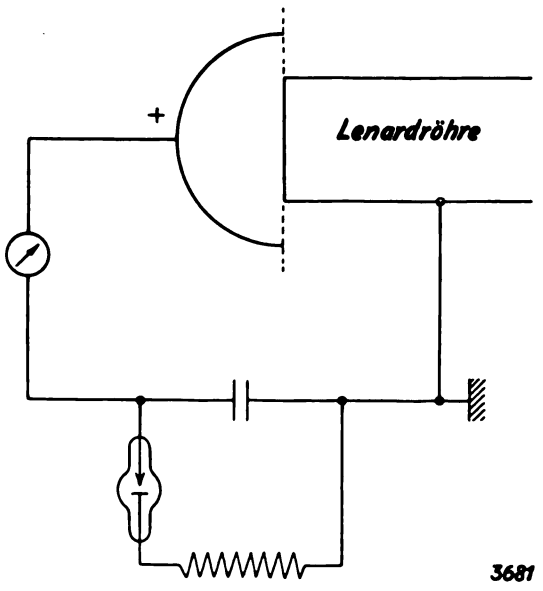


Fig. 2.

Ansteigen der Stromstärke ein, also der Übergang von der unselbständigen zur selbständigen Elektrizitätsleitung in Gasen.

Es soll nun im folgenden ein Fall beschrieben werden, wo die Stromspannungskurve nicht den gewohnten Verlauf zeigt, sondern einen direkten Übergang vom Ohmschen Strom zum Lawinenstrom ohne jedwede Andeutung einer Verflachung der Kurve. Die Versuchsanordnung (Fig. 2) war folgende: Das Ionisierungsgefäß war halbkugelförmig ausgebildet, das Füllgas war gewöhnliche Zimmerluft. Die positive Elektrode bestand aus einer Messinghalbkugel, deren Radius 12,5 cm betrug, die negative Elektrode war das geerdete Fenster der Lenardhochleistungsröhre, welches zugleich die Ausgangsstelle des Ionisators, im gegebenen Fall der rasch bewegten Elektronen, deren praktische Reichweite gleich dem Radius der Hohlkugel war. Die Röhrenstromstärke betrug 1 mA, die Röhrenscheitelspannung 120 kV. Die Fensterdicke des Lenardfensters war etwa 0,013 mm, das Fenstermaterial war reines Nickel. Die Versuchsanordnung, Lenardröhre, Pumpaggregat und Hochspannungsapparatur war dieselbe, wie vor kurzem beschrieben in Physik. Zeitschr. **29**, 841—846. 1928.

Daß wir es im gegebenen Fall mit Kolonnenionisation zu tun haben, braucht nicht erst hervorgehoben zu werden. Die Stromquelle für die Ionisationskammer war entsprechend dimensioniert, sie bestand aus einem einseitig geerdeten Hochspannungstransformator, welcher über ein Glühkathodenventil parallel geschaltete Kondensatoren auflud. Die angelegte Spannung konnte bis zum Überschlagen zwischen den Elektroden der Ionisationskammer, welches bei etwa 50000 Volt eintrat, gesteigert werden. Aus der Kurve der Fig. 3 ersieht man, daß selbst bei Steigerungen relativ schon sehr hoher Potentialdifferenzen zwischen den beiden Elektroden eine stets gleichmäßige Zunahme des Ionisationsstromes stattfindet. Beim Anwachsen der Span-

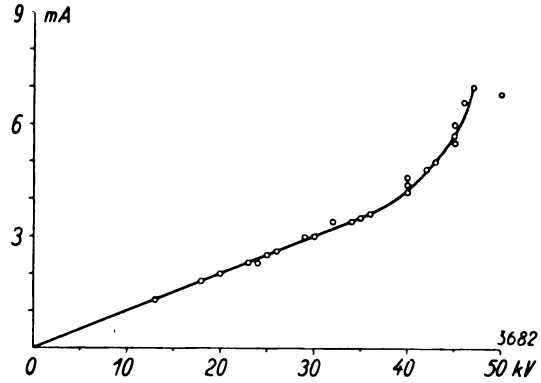


Fig. 3.

nung über 35000 Volt zeigt sich nunmehr ein schnelles Anwachsen der Ionisationsstromstärke, bis bei 50000 Volt laut knallende Funkenentladung die Kurve meßtechnisch unterbricht. Die Kondensatorspannung wurde mit der Kugel-

Digitized by Google

funkenstrecke unter Vorschaltung von hochohmigen Wasserwiderständen gemessen.

Die Luftleitungsströme in gewöhnlichen Ionisationskammern, bei welchen Röntgenstrahlen, β- und γ-Strahlen und ultraviolettes Licht als Ionisatoren zur Anwendung kommen, sind von einer Größenordnung von rund 10^{-9} Amp. In dem beschriebenen Fall übersteigen die gemessenen Stromstärken mehrere Millionen Mal den gewohnten Wert.

In dem vorletzten Absatz: „Über das Dosieren von Kathodenstrahlen an Lenard-Hochleistungsröhren" (Physik. Zeitschr. **29**, 846, 1928) heißt es u. a.: „Würde man für die Intensitäts- und Energiemessungen beispielsweise die Luftleitung verwenden, wie es bei Röntgenstrahlen allgemein üblich ist, so bekommt man allerdings ganz unvergleichlich höhere Sättigungsströme als bei der durch Röntgenstrahlen ionisierten Luft. Bringt man zwei parallel übereinander oder nebeneinander gestellte *Cu*-Platten von der Größe etwa 5 × 10 cm im Abstand von 4—5 cm in die Nähe des Fensters, so kann man bei einer Sättigungsspannung von etwa 8000 Volt Sättigungsstromstärken bis zu mehreren Milliampere erhalten."

Diese Angabe entspricht nicht den Tatsachen, wie aus dem obigen hervorgeht und die Ursache, eine Sättigungsstromstärke bei etwa 8000 Volt gefunden zu haben, lag darin, daß der damals verwendete Transformator viel zu schwach dimensioniert war, so daß die damals aus dem Übersetzungsverhältnis errechnete Zahl nicht der wahren sekundären Spannung des Transformators entsprach. Die sekundäre Spannung des kleinen Transformators erlitt bei der entsprechenden Stromentnahme einen Zusammenbruch und täuschte so eine Sättigungsspannung bei der beschriebenen Versuchsanordnung vor. Die wirkliche sekundäre Spannung des Aufladetransformators wurde damals keiner Messung mit der Kugelfunkenstrecke unterzogen.

(Eingegangen 15. Dezember 1928.)

BESPRECHUNGEN.

C. W. Oseen, Neuere Methoden und Ergebnisse der Hydrodynamik. (Mathematik und ihre Anwendungen in Monographien und Lehrbüchern, herausgegeben von E. Hilb, Bd. 1.) Gr. 8°. XXIV u. 337 S. Mit 7 Fig. Leipzig, Akad. Verlagsges. m. b. H. 1927. Geh. RM. 22.—, geb. RM. 24.—.

Das Buch Oseens bildet einen sehr wichtigen Beitrag zur theoretischen Hydrodynamik. Es ist entstanden aus einer großen Reihe mathematischer Untersuchungen, welche seit etwa 1907 vom Verfasser selbst sowie von einigen seiner Mitarbeiter (Faxén, Zeilon) an verschiedenen Stellen publiziert worden sind. Das Buch beschränkt sich aber nicht darauf, eine Übersicht dieser Untersuchungen zu geben; es faßt sie nach bestimmten Gesichtspunkten geordnet zu einem einheitlichen Ganzen zusammen, wobei auch ältere und neuere Forschungen anderer Autoren (wie z. B. H. A. Lorentz, v. Smoluchowski, Noether, Bairstow u. a.) mit in Betracht gezogen werden. Das ganze Werk unterscheidet sich durch das Bestreben nach großer mathematischer Strenge. Der behandelte Stoff ist dadurch sehr spröde, namentlich auch, weil öfters schwierige Abschätzungen bei der Ausführung von Grenzübergängen erforderlich sind. Sehr zu rühmen ist deshalb die überaus klare und immer geradeaus auf das Ziel anstrebende Weise, in der dieser Stoff dem Leser vorgeführt wird. Die Teile I und II, welche die Theorie der linearisierten hydrodynamischen Gleichungen behandeln, kann man geradezu als klassisch betrachten. — Eine in die Einleitung aufgenommene ausführliche Übersicht des Inhalts des Buches (S. V—XVII), sowie gelegentlich eingeschaltete Zusammenfassungen von gewonnenen Ergebnissen erleichtern das Studium des Werkes sehr; auch die übersichtliche Einteilung und Beschriftung der Paragraphen trägt dazu bei. Der Verlag hat das Buch in typographischer Hinsicht sehr gut versorgt, was vor allen Dingen für das Lesen der Formeln von großer Wichtigkeit ist.

Es ist wegen Raummangel nicht möglich, über alle behandelten Fragen zu berichten, und es mögen nur folgende Bemerkungen gemacht werden. Als Ausgangspunkt der Untersuchungen dienen die gewöhnlichen hydrodynamischen Gleichungen für inkompressible Flüssigkeiten, welche die Reibungsglieder in der bekannten, nach Navier und Stokes benannten Form enthalten. Bei der Anwendung auf langsame Bewegungen (d. h. bei Strömungen mit kleiner Reynoldsschen Kennzahl), pflegt man diese Gleichungen zu vereinfachen durch Fortlassung der in den Geschwindigkeiten quadratischen Glieder. Es ist bekannt, daß zuerst Oseen auf die Unzulänglichkeit des von Stokes für die stationäre Strömung gegebenen Systems:

$$\mu \Delta u_j - \frac{\partial p}{\partial x_j} = 0, \quad \Sigma \frac{\partial u_j}{\partial x_j} = 0, \tag{a}$$

zur Beschreibung des Feldes in größerer Entfernung vom störenden Körper hingewiesen hat, und daß er dieses System ersetzt hat durch das „erweiterte System":

$$\mu \Delta u_j + \varrho U \frac{\partial u_j}{\partial x_1} - \frac{\partial p}{\partial x_j} = 0, \quad \Sigma \frac{\partial u_j}{\partial x_j} = 0. \tag{b}$$

Die Theorie beider Systeme, sowie derer Verallgemeinerungen auf nichtstationäre Strömungen, wird in Teil I und Teil II behandelt, wobei die charakte-

Digitized by Google

ristischen Eigenschaften, welche aus der Anwendung des erweiterten Systems entspringen, klar beleuchtet werden. Das Hauptziel ist hier die Bestimmung des Strömungsfeldes, welches durch die Bewegung eines festen Körpers (Kugel, Ellipsoid) in einer im Unendlichen ruhenden Flüssigkeit erzeugt wird; die Flüssigkeit kann auch noch von sonstigen festen Wänden (einer oder zwei parallelen Ebenen, zylindrischem Rohr, einer zweiten Kugel) begrenzt sein. Es werden dabei nicht die Methoden der Reihenentwicklung nach gewissen Funktionssystemen zur Hilfe gezogen, sondern die direkteren Methoden, welche auf der Anwendung des Greenschen Satzes beruhen. Die dazu erforderlichen Greenschen Funktionen werden in Teil I für die verschiedenen Gleichungssysteme konstruiert. Nur bei dem in § 10. 3—5 gegebenen Beweis eines Hilfssatzes scheint eine Reihenentwicklung nach Kugelfunktionen noch unentbehrlich.

Die Benutzung des „erweiterten Systems" (b) ermöglicht es auch, die Annäherung einen Schritt weiter zu treiben, und eine Korrektur für den Einfluß der vernachlässigten quadratischen Glieder zu gewinnen.

Die in Teil II gewonnenen Resultate sind vom physikalischen Standpunkte sehr wichtig in Anbetracht der vielen Probleme, in welchen die Fallbewegung kleiner Körper eine Rolle spielt. Mit Rücksicht darauf sind für verschiedene verwickelte Formeln Tabellen der numerischen Werte mitgeteilt.

Als ein Beispiel für das mathematische Gepräge des Buches sei erwähnt, daß bei der Ableitung der Greenschen Formeln die hydrodynamischen Gleichungen, welche Ableitungen zweiter Ordnung enthalten, übergeführt werden in Integro-Differentialgleichungen, in welchen nur solche erster Ordnung auftreten, ebenso wie dies bei den Impulsgleichungen, aus welchen die Differentialgleichungen zweiter Ordnung entsprungen sind, der Fall ist. Es wird dann gezeigt, daß die Integro-Differentialgleichungen auch unmittelbar aus den Impulsgleichungen abgeleitet werden können, so daß man für die Gültigkeit der Integro-Differentialgleichungen — auf welchen ein großer Teil der weiteren Untersuchungen fußt — die Existenz zweiter Ableitungen von den Geschwindigkeitskomponenten nicht vorauszusetzen braucht. Auf diesen Punkt wird von Oseen besonderer Wert gelegt (man vgl. § 6. 8): einerseits, weil man, von molekularen Betrachtungen ausgehend, die Strömungsgeschwindigkeit nur als einen gewissen Mittelwert definieren kann, so daß bei der Definition von jeder höheren Ableitung neue Schwierigkeiten auftreten; andererseits, weil durch die Beschränkung auf Ableitungen erster Ordnung die Frage unter welchen Bedingungen die Gleichungen durch sukzessive Annäherungen gelöst werden können, wesentlich leichter zu beantworten ist. In Zusammenhang hiermit steht das in § 7 erörterte Problem ob eine anfänglich reguläre Bewegung immer regulär bleiben wird, und von welcher Art die im entgegengesetzten Falle auftretenden Singularitäten sind. — Als einfaches Beispiel von der Anwendung der Integralgleichungen sind in § 8 zwei Fragen bezüglich der Ausbreitung von Wirbelbewegungen in zähen Flüssigkeiten behandelt.

Der III. Teil des Buches befaßt sich mit einem ganz anderen Gebiet: in diesem Teil wird untersucht, welche Form die Lösung der „erweiterten Gleichungen" (b) für den Fall der Strömung um einen Körper annimmt, wenn man in ihr die Zähigkeit gegen Null konvergieren läßt (m. a. W. wenn man zu unendlich großen Reynolds-schen Kennzahlen übergeht). Dieser Teil hat für den Verfasser die größte Bedeutung, weil er durch diese Untersuchungen auf das Paradoxon von Euler und d'Alembert Licht zu werfen hoffte. Eigentlich würde hier (nach Oseens eigenen Worten) die Aufgabe vorliegen, die vollständigen Differential- oder Integralgleichungen für die Bewegung einer zähen Flüssigkeit exakt zu lösen und dann den Grenzübergang $\mu \to 0$ in der erhaltenen Lösung auszuführen. Weil diese Aufgabe zur Zeit unlösbar erscheint, hat Oseen sich bei dem wichtigsten Teil seiner Untersuchungen, sowie in dem vorliegenden Buch, auf die oben erwähnte Fragestellung beschränkt.

Es wird gezeigt, daß man bei diesem Grenzübergang nicht die altbekannte, im ganzen Felde wirbelfreie, Bewegung idealer Flüssigkeiten erhält, sondern eine Strömung, die in dem vom Körper durchschrittenen Teile durch eine gewisse Wirbelbewegung gekennzeichnet ist. Außerhalb dieses Gebietes ist die Strömung durch ein Potential φ bestimmt, daß in den einfachsten Fällen (zweidimensionale und rotationssymmetrische dreidimensionale Felder) im ganzen Felde regulär ist und der Bedingung $\Delta\varphi = 0$ unterliegt, jedoch nur auf einem Teil der Körperoberfläche der Bedingung $\frac{\partial \varphi}{\partial n} = U_n$ zu gehorchen hat, während es auf dem übrigen Teil durch eine andere Randbedingung festgelegt ist. Es folgt hieraus, daß das Integral $\iint \frac{\partial \varphi}{\partial n} dS$ über eine geschlossene, den Körper umschließende Fläche S im allgemeinen nicht den Wert Null haben wird, so daß φ sich im Unendlichen wie $\frac{C}{R}$ (oder wie $C \lg R$ im zweidimensionalen Falle) verhalten wird.

Diese Theorie hat schon sehr große Aufmerksamkeit auf sich gezogen, und man hat sogar von einem gewissen Gegensatz zu den Betrachtungen von Prandtl über die Strömungserscheinungen gesprochen. Letzteres scheint uns aber unzutreffend zu sein; vielmehr kann behauptet werden, daß die beiden Betrachtungsweisen sich gegenseitig ergänzen, indem die Prandtlsche Grenzschichttheorie die Erscheinungen in unmittelbarer Nähe der Körperoberfläche, bei gegebener Strömung im weiteren Felde, untersucht, Oseen dagegen eine Annäherung für den Verlauf der im ganzen Felde auftretende Strömung erstrebt, und dabei die Dicke der Grenzschicht auf der Vorderseite des Körpers auf Null gehen läßt.

Es muß aber bemerkt werden, daß die von Oseen gegebene Methode ihren Ausgangspunkt findet in einem Gleichungssystem, das nur für kleine Reynoldssche Kennzahlen gültig ist, und auch dann in der unmittelbaren Nähe des Körpers keine Verbesserung gegenüber dem Stokesschen System ergibt. Die von Oseen für den Grenzfall $\mu \to 0$ abgeleitete Bewegung kann nur unter der Einwirkung eines gewissen auf die Flüssigkeit ausgeübten Kräftesystems aufrecht erhalten werden. Man kann auch andere linearisierte Gleichungssysteme angeben, die von vornherein mindestens gleichberechtigt erscheinen, welche aber für $\mu \to 0$ zu anderen Resultaten führen. Wie großen Wert man auch der sorgfältigen Diskussion der Eigenschaften des von Oseen untersuchten Gleichungssystems vom mathematischen Standpunkt beimessen muß, so möchte man doch vom physikalischen Gesichtspunkt einer einfacheren, wenn auch weniger strengen, Methode den Vorzug geben, welche für die stationären zweidimensionalen oder rotationssymmetrischen dreidimensionalen Fälle dasselbe Resultat ergibt, und außerdem die Erweiterung auf andere Gleichungssysteme naheliegend erscheinen läßt. In dem Anhang zu dem Buche, welcher über Untersuchungen von Zeilon berichtet, finden sich Ausführungen in dieser Richtung; auch von anderer

Digitized by Google

Seite ist hierüber schon früher publiziert worden. Es handelt sich dabei in der Hauptsache darum, daß man in den sogenannten Gleichungen für die Wirbelbewegung die Wirbel nicht durch die wahre Strömung mitschleppen läßt, sondern durch eine fiktive, von vornherein angenommene „Transportströmung", die soviel wie möglich der wirklichen Strömung ähnlich sein soll. Es würde jetzt als die nächstliegende Aufgabe der theoretischen Hydrodynamik erscheinen, nach Lösungen der in dieser allgemeineren Weise linearisierten Gleichungen zu suchen, im besonderen für den Fall, daß man in den Bestimmungsstücken der „Transportströmung" noch einen oder mehrere Parameter frei wählbar läßt. Wenn man dann nach der Prandtlschen Theorie die Eigenschaften der zu der so gefundenen Strömung gehörigen Grenzschicht untersucht, könnte es vielleicht gelingen, eine Beziehung zwischen der sog. Ablösungsstelle der Grenzschicht, und den Bestimmungsstücken der Transportströmung aufzustellen. Oseen selbst scheint eine Vorbereitung zu derartigen Untersuchungen durch einige Betrachtungen über den Begriff der „hydrodynamischen Rückseite" geben zu wollen (§ 25. 12).

Neben den allgemeinen Untersuchungen über die asymptotische Lösung des Gleichungssystems (b), gibt Oseen eine Anzahl von durchgerechneten Beispielen. Die bei der Lösung der zweidimensionalen Probleme verwendete Methode, welche von einem Theorem von Hilbert Gebrauch macht, läßt sich auch durch eine etwas einfachere ersetzen.

Im Anschluß an diese Ausführungen werden Berechnungen über die Resultierende der Druckkräfte auf den Körper gegeben. Hierbei macht sich der Umstand, daß die zugrunde gelegten Gleichungen nicht mit den wirklichen mechanischen Gleichungen übereinstimmen, deutlich bemerkbar, namentlich dadurch, daß Diskontinuitäten in der Druckverteilung im Felde auftreten. Man kann deshalb den Widerstand auch nicht ohne weiteres durch den Impulssatz mit dem Strömungsverlauf im weiter entfernten Teile des Feldes in Beziehung bringen. Dem Ref. möchte es scheinen, daß die Anwendung des Impulssatzes in § 31. 6 beim Problem der kreisförmigen Platte nicht einwandfrei ist. Wenn man den Widerstand durch direkte Integration des Druckes über die Körperoberfläche nach der in § 28. 3 dargelegten Methode (die sich auf den dreidimensionalen rotationssymmetrischen Fall erweitern läßt) berechnet, erhält man gerade die Hälfte des auf S. 316 gegebenen Betrages, in Übereinstimmung mit dem am Schluß von § 28. 3 ausgesprochenen Satz.

Zeilon hat eine Abänderung des Gesetzes der Druckverteilung angegeben, die im Falle des Kreiszylinders eine ziemlich gute Übereinstimmung mit den Erfahrungswerten möglich macht. Dies gelingt aber nur durch eine Änderung der Bewegungsgleichungen und der Randbedingungen, welche zwar in gewisser Hinsicht als eine Erweiterung der Oseenschen Resultate betrachtet werden kann, jedoch mit der bei der ursprünglichen Ausführung des Grenzüberganges aufgewandten mathematischen Strenge im Gegensatz steht.

Die ganze Frage des Widerstandes wird noch weiter zu bearbeiten sein. Man kann auch zeigen, daß, wenn man eine Lösung der vollständigen hydrodynamischen Gleichungen finden kann, die überall mit Ausnahme eines parabolisch anwachsenden Nachstromgebietes wirbelfrei ist, und bei dem die Entwicklung der Potentialfunktion im Unendlichen ein Glied $-\frac{C}{4\pi R}$ oder $\frac{C}{2\pi}\lg R$ aufweist, der Impulssatz, dessen Anwendung dann erlaubt ist, für den Widerstand den Wert $\varrho C U$ ergibt. Um dann die experimentell gefundenen Widerstandswerte erhalten zu können, muß, wenigstens in den bis jetzt von Zeilon ausgearbeiteten Fällen, die Konstante C einen kleineren Wert haben, als die Oseensche Theorie für sie ergibt.

Man kann die Erkenntnis, daß man bei den wirklichen Bewegungen der Flüssigkeiten mit Potentialen zu rechnen hat, die im Grenzfall $\mu \to 0$ nur auf einen Teil der Körperoberfläche der Bedingung $\frac{\partial \varphi}{\partial n} = U_n$ zu gehorchen haben, als ein ebenso wichtiges Resultat der Oseenschen Theorie betrachten, wie die Erweiterung der Stokesschen Gleichungen (a) zum System (b) für die sehr langsamen Bewegungen.

Zusammenfassend kann deshalb nochmals betont werden, daß die Oseensche Hydrodynamik sowohl durch die Art der Fragestellung wie durch die mathematische Behandlungsweise ein außerordentlich bedeutsames Werk bildet, und es läßt sich erwarten, daß die entwickelten Betrachtungen noch zu vielen weiteren Arbeiten Anregung geben werden.

J. M. Burgers.

A. Fraenkel, Einleitung in die Mengenlehre. (Die Grundlagen der mathematischen Wissenschaften in Einzeldarstellungen Bd. IX.) 3. Auflage. Gr. 8°. XIII und 421 S. Mit 13 Abb. Berlin, J. Springer. 1928. RM. 22.60, geb. RM. 24.—.

Die Tatsache, daß das Buch innerhalb dreier Jahre eine neue Auflage erfuhr, beweist das große Interesse, welches dasselbe bei Mathematikern und wohl auch bei Nichtmathematikern erweckte. Speziell die zweite Hälfte der Neuauflage, welche sich mit der Grundlegung der Mengenlehre und damit mit den Prinzipienfragen der Mathematik beschäftigt, hat einen doppelten Umfang wie die vorherige Auflage. Das Buch und die 1927 erschienene Schrift in der Sammlung „Wissenschaft und Hypothese" desselben Verfassers ergänzen sich gegenseitig. Wer sich für die Grundlagen der Mathematik interessiert, wird durch die Fraenkelschen Bücher einen Überblick über die modernen Strömungen und die neuesten Forschungen auf diesem Gebiete erhalten.

E. Hilb.

J. Plassmann, Himmels-Almanach für das Jahr 1929. Mit einer Sonnenfinsternis-Karte sowie Tafeln für die Monde der Planeten. 8°. 60 S. Berlin und Bonn, Ferd. Dümmler. 1929. RM. 3.50.

Der im zweiten Jahrgang erscheinende Himmelsalmanach ist ein sehr brauchbares Jahrbuch für Liebhaberastronomen und Schulen. A. Kopff.

Karl Menger, Dimensionstheorie. Gr. 8°. IV u. 319 S. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner. 1928. Geh. RM. 22.—, geb. RM. 24.—.

Das Buch hat in erster Linie Interesse für den abstrakten Mathematiker. Auf mengentheoretischer Grundlage wird der allgemeine Dimensionsbegriff festgelegt. Kapitel I bringt eine Einführung in die mengentheoretische Geometrie, II den Dimensions-

Digitized by Google

begriff, III behandelt die Frage nach der Dimension der Summe zweier n-dimensionaler Gebilde, IV untersucht die Struktur der n-dimensionalen Gebilde, zumal die Verteilung der Punkte verschiedenen dimensionalen Verhaltens, V bringt Zerlegungseigenschaften endlich dimensionaler Räume, VI Zusammenhangseigenschaften, VII stetige Abbildungen, VIII die Dimensionsverhältnisse in Cartesischen Räumen, IX das Haupttheorem von der topologischen Charakterisierung der mit Koordinaten beschreibbaren Räume. Im letzten, X. Kapitel wird eine kurze Zusammenfassung gegeben und es werden ungelöste Probleme zusammengestellt. Bei der modernen Entwicklung der mathematischen Physik ist es durchaus möglich, daß der in dem klar geschriebenen Buche behandelte Gegenstand auch einmal physikalische Anwendungen findet. E. Hilb.

Berichtigung

zu der Arbeit „Über die Stromleitung in Hochohmwiderständen und festen Isolatoren" von Fritz Regler. Diese Zeitschr. **29**, 869—873, 1928.

Auf Seite 871, rechte Spalte, 12. Zeile von oben muß es heißen: . . . Arbeiten (6, 7) sind . . . statt: Arbeiten (7, 8) sind.

Auf Seite 871, rechte Spalte, 11. Zeile von unten muß es heißen: . . . unter 3, 6 und 7 zitierten Arbeiten . . . statt: unter 3, 7 und 8 zitierten Arbeiten.

Auf Seite 872, linke Spalte, Text unter der Kurve muß es heißen: . . . Größe des Widerstandes[6]) . . . statt: Größe des Widerstandes[7]).

Berichtigung

zu der Arbeit „Viskosität und Strömungsorientierung" von S. Kyropulos. Diese Zeitschrift **29**, 942—947, 1928.

6. Zusammenfassung.

Auf Grund einfacher molekularphysikalischer Betrachtungen werden der Temperaturverlauf der Viskosität von Flüssigkeiten, insbesondere gewisser Öle, sowie die Diskrepanz zwischen den Befunden von Viskosimeter und Ölprüfmaschine gedeutet. Durch Versuche gestützt, wird auf die Wichtigkeit der Strömungsorientierung der Flüssigkeitsmoleküle für den Schmierungsvorgang und für andere Strömungsvorgänge hingewiesen.

Tagesereignisse.

Ferienkurs. Im Zoologischen Institut der Universität Jena (Schillergäßchen) wird vom 11.—16. März d. J. der VIII. Ferienkurs in Spektroskopie, Interferometrie, Refraktometrie und Kolorimetrie abgehalten, veranstaltet von Prof. Dr. P. Hirsch, Oberursel i. Th. und Dr. F. Löwe, Jena. Die Kurse bestehen in täglich 2—3 Stunden Vortrag nnd 3—4 Stunden Übung. Anmeldungen sind bis spätestens 9. März an Herrn A. Kramer, Jena, Schützenstraße 72 zu richten, der auch auf Wunsch über Unterkunftsmöglichkeiten (Hotels, Studentenzimmer) Auskunft erteilt. Die Teilnehmerzahl ist auf 50 begrenzt.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Braunschweig Dr. Ernst Lübcke für Technische Physik, an der Technischen Hochschule München Dr. Erwin Ferber für Färberei und organische Farbstoffe.

Ernannt: Der Privatdozent für Chemie an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Ing. Eberhard Sauer zum a. o. Professor ebenda, der a. o. Professor an der Universität Heidelberg Dr. Heinrich Vogt zum planmäßigen Professor der Astronomie an der Universität Jena, der Privatdozent für Mathematik und Vermessungskunde an der Technischen Hochschule Breslau Dr. Edwin Feyer zum a. o. Professor ebenda, Professor Dr. Otto Hahn, bisher zweiter Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Chemie in Berlin-Dahlem zum Direktor dieses Instituts, die Privatdozenten an der Technischen Hochschule Braunschweig Dr. Alfred Gehring (landwirtschaftliche Chemie), Dr. Ferdinand Krause (Chemie) und Dr. Hermann Senftleben (Physik) zu a. o. Professoren ebenda, der a. o. Professor an der Universität Wien Dr. Otto Fürth zum ord. Professor für angewandte medizinische Chemie ebenda, Ing. A. H. M. Andreasen zum Professor der Technischen Chemie an Polyteknisk Lâreanstalt in Kopenhagen, der a. o. Professor an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn Dr. techn. Albin Kurtenacker zum ord. Professor für analytische Chemie ebenda, der Dozent an der Technischen Hochschule Wien Dr. Ing. Josef Nußbaum zum a. o. Professor für Encyklopädie der chemischen Technologie ebenda.

Neuer Lehrauftrag: Der Privatdozent an der Universität Königsberg Dr. K. L. Wolf mit der Vertretung des Faches der Physikalischen Chemie in Übungen und Vorlesungen an der Universität Kiel.

Gestorben: Der Vorstand des Department of Chemistry an der Universität von New Hampshire in Durham N. H. Dr. Charles James, der Professor der Chemie an der Universität von Wisconsin George I. Kemmerer.

Angebote.

Jüngerer
Elektrophysiker
als Assistent des Abteilungsleiters
für theoretische und experimentelle Forschungsarbeiten auf dem Gleichrichtergebiet gesucht.

Ausführliche Bewerbungen mit Lebenslauf, Zeugnisabschriften, Gehaltsansprüchen, Angabe des frühesten Eintrittstermins sind zu richten unter Kennzeichen „Gleichrichter" an das Personal-Büro der

Bergmann-Elektrizitäts-Werke A.-G.
Berlin N 65

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Digitized by Google

MAR 18 1929

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 13.70 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 11.20, im Ausland $ 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Reichsmark —.35, Beilagen mit Reichsmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Bücherseudungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 3. Ausgegeben am 1. Februar 1929. Nr. 775. Printed in Germany. 30. Jahrgang.

INHALT:

Vorträge und Diskussionen von der 90. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Hamburg vom 16.–22. September 1928.

F. Rother und E. Münder, Experimentelles über den Elektronenaustritt aus Metallen. S. 65—68.

Originalmitteilungen:

R. G. Loyarte und A. T. Williams, Die Absorptionsspektren der Dämpfe des Zinns, Silbers und Mangans zwischen 5500 und 2140 Angströmeinheiten. S. 68—75.

I. Runge, Die Unterschiedsschwelle des Auges bei kleinen Sehwinkeln. S. 76—77.

H. Lorenz, Der Energieumsatz divergenter Ströme. S. 77—80.

J. Schmekel, Der Einfluß des Wärmeübergangs auf die Glimmerentladung. S. 81—82.

V. Pospíšil, Ableitung der Einsteinschen Formeln für die Brownsche Bewegung aus Impulsen der Molekülstöße. S. 82—83.

P. Debye, L. Bewilogua und F. Ehrhardt, Zerstreuung von Röntgenstrahlen an einzelnen Molekeln. S. 84—87.

G. Jaffé und E. Fischer, Die Beugung am ebenen, unendlich gut leitenden Gitter. S. 87—93.

Besprechungen:

Forschungshefte der Studiengesellschaft für Höchstspannungsanlagen. S. 94.

J. Peters, Sechsstellige Tafel der trigonometrischen Funktionen usw. S. 94.

O. Sackur, Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik. S. 94—95.

N. V. Sidgwick, The Electronic Theory of Valency. S. 95.

F. Neumann, Gesammelte Werke. Erster Band. S. 95.

Berichtigung. S. 96.

Tagesereignisse. S. 96.

Personalien. S. 96.

Angebote. S. 96.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Mit einer Beilage vom Verlag Walter de Gruyter & Co. in Berlin W 10, betreffend: Hans Pettersson, Künstliche Verwandlung der Elemente

Digitized by Google

Wissenschaftliche Optik

aus

Kalkspat
Quarz
Flußspat
Gips u. Glimmer
Steinsalz
Glas

B. Halle Nachfl.
Optische Werkstätten
Berlin-Steglitz

CARL SCHLEICHER & SCHÜLL RFP

Überragend

sind unsere überall bekannten

aschefreien Filter Nr. 589 und 590.

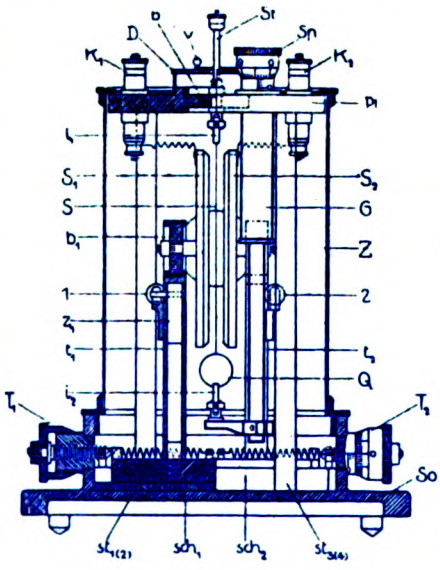
Mit unseren
Rundfiltern
Faltenfiltern
Extraktionshülsen
Filtrierpapieren in Bogen
bilden sie unentbehrliche Hilfsmittel für jedes Laboratorium.

Unsere Preisliste, ein Wegweiser für jeden Interessenten, versenden wir kostenfrei.

Carl Schleicher & Schüll
DÜREN, Rheinland

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923. Seite 166—170

Katalog 30, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 3 | 1. Februar 1929 | Redaktionsschluß für Nr. 4/5 am 20. Februar 1929. | 30. Jahrgang

INHALT:

Vorträge und Diskussionen von der 90. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Hamburg vom 16.—22. September 1928.

F. Rother und E. Münder, Experimentelles über den Elektronenaustritt aus Metallen. S. 65.

Originalmitteilungen:

R. G. Loyarte und A. T. Williams, Die Absorptionsspektren der Dämpfe des Zinns, Silbers und Mangans zwischen 5500 und 2140 Angströmeinheiten. S. 68.

I. Runge, Die Unterschiedsschwelle des Auges bei kleinen Sehwinkeln. S. 76.

H. Lorenz, Der Energieumsatz divergenter Ströme. S. 77.

J. Schmekel, Der Einfluß des Wärmeübergangs auf die Glimmentladung. S. 81.

V. Pospíšil, Ableitung der Einsteinschen Formeln für die Brownsche Bewegung aus Impulsen der Molekülstöße. S. 82.

P. Debye, L. Bewilogua und F. Ehrhardt, Zerstreuung von Röntgenstrahlen an einzelnen Molekeln. S. 84.

G. Jaffé und E. Fischer, Die Beugung am ebenen, unendlich gut leitenden Gitter. S. 87.

Besprechungen:

Forschungshefte d. Studiengesellschaft für Höchstspannungsanlagen. Sonderheft: D. Gabor, Kathodenoszillograph. S. 94.

J. Peters, Sechsstellige Tafel der trigonometrischen Funktionen. S. 94.

O. Sackur, Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik. 2. Aufl. S. 94.

N. V. Sidgwick, The Electronic Theory of Valency. S. 95.

F. Neumann, Gesammelte Werke. S. 95.

Berichtigung. S. 96.

Tagesereignisse. S. 96.

Personalien. S. 96.

Angebote. S. 96.

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN VON DER 90. VERSAMMLUNG DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE IN HAMBURG VOM 16.—22. SEPTEMBER 1928.

Franz Rother und Egon Münder (Leipzig), Experimentelles über den Elektronenaustritt aus Metallen. (Vorläufige Mitteilung.)

In einer Arbeit über den Elektronenaustritt aus Metallen unter Einwirkung hoher Felder haben R. A. Millikan und C. F. Eyring[1]) gezeigt, daß diese autoelektronische Emission der Kathode bis etwa 1100° K. unabhängig von der Temperatur ist. Auch von B. S. Gossling[2]) wurde schon darauf hingewiesen, daß der Temperatureinfluß bis etwa 1700° K. klein und zu vernachlässigen sei.

Hinsichtlich der unter dem Einfluß hoher Felder erhaltenen Entladungscharakteristik bestanden nun zwischen Millikan und Gossling Unterschiede dahingehend, daß bei Millikan immer derselbe Charakter der Kurven auftrat, während Gossling sprunghafte Veränderungen der Entladungskurven nachweisen konnte. Trägt man die Ergebnisse von Millikan und Eyring so auf, daß der log des Stromes i als Funktion der Wurzel aus dem Spannungsgradienten dargestellt wird, so ergibt sich eine Kurve, deren konkave Seite der Spannungsachse zugekehrt und die für verschiedene Strombereiche verschieden stark gekrümmt ist. Im Gegensatz dazu ergibt sich aus der Theorie von W. Schottky[3]) daß die gleiche Darstellung eine Gerade ergeben müßte, sofern die benutzten Felder nicht allzu hohe werden.

Die Verfasser hatten nun Gelegenheit, im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen, über die später berichtet werden wird, die von den obengenannten Autoren angestellten Versuche zu wiederholen. Dabei zeigte sich, daß bei gleicher Versuchsanordnung in allen Fällen eine Gerade erhalten wurde, im Gegensatz zu Millikan und Eyring. Die entsprechende Darstellung der Gosslingschen Ergebnisse ergibt ebenfalls Gerade, die jedoch aus einzelnen Teilen mit verschiedener Neigung zusammengesetzt sind, entsprechend den oben erwähnten sprunghaften Änderungen der Entladung.

Die Versuchsanordnung der Verfasser war ähnlich der von Millikan und Eyring benutzten.

1) R. A. Millikan und C. F. Eyring, Phys. Rev. **27**, 51, 1926.

2) B. S. Gossling, Res. St. of the Gen. El. Co., Phil. Mag. **1**, 609, 1926.

3) W. Schottky, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **12**, 147, 1915; Zeitschr. f. Phys. **14**, 80, 1923.

Digitized by Google

Ein Draht war in der Achse eines metallischen Hohlzylinders ausgespannt, Zylinder und Draht konnten in einem mit besten Mitteln hergestellten Hochvakuum völlig entgast werden. Es befanden sich keine Metallteile im Versuchsrohr, welche der Entgasung nicht zugänglich gewesen wären.

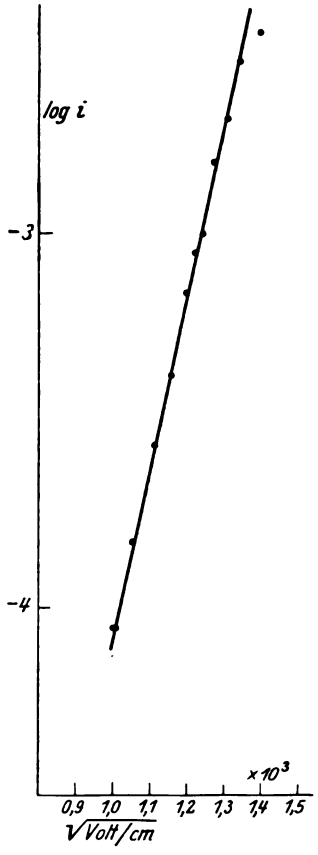


Fig. 1.

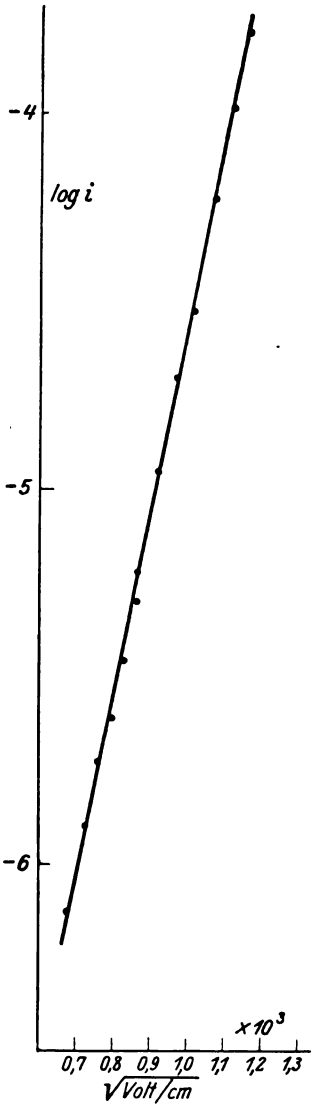


Fig. 2.

Die benutzten Metallzylinder bestanden aus Tantalblech von 0,1 mm Wandstärke im Gegensatz zu Millikan, der zu diesem Zweck Kupfer benutzte. Die Kathodendrähte hatten ebenfalls im Gegensatz zu Millikan größere Durchmesser, nämlich 0,05 und 0,15 mm (bei Millikan 0,0123 mm). Der Durchmesser des Hohlzylinders betrug bei Millikan 1,625 cm, bei den Verfassern 1,5 cm und 2 cm, die Zylinderlänge 4 cm, bei Millikan nicht angegeben. Gemessen wurde sowohl bei laufenden Pumpen als auch an abgeschmolzenen Rohren. Unterschiede wurden innerhalb der hier darzustellenden Bereiche nicht bemerkt. Für die Messungen stand zur Verfügung Gleichstrom bis 17000 Volt (drei Hochspannungsgleichstromdynamos), die höheren Werte wurden mit einem Halbwellenapparat gemessen.

Nachstehend seien zwei Meßergebnisse dargestellt, die durchweg mit dem Halbwellenapparat gemessen sind. Für die benutzten Zylinderdurchmesser von 1,5 cm und 2 cm und die beiden Drahtdurchmesser von 0,05 und 0,15 mm ergeben sich die diesbezüglichen Spannungsgradienten am Kathodendraht, wenn man die an das Versuchsrohr angelegte Spannung mit den Faktoren 70,1 bzw. 28,95 multipliziert. Die Ordinaten geben die Effektivwerte der Ströme, während die Abszissen die Felder anzeigen, errechnet aus den Scheitelwerten der Spannungen.

Die Spannungsmessung erfolgte durch ein dem Entladungsrohr parallel gelegtes hochempfindliches Drehspulinstrument mit entsprechendem hochohmigen Vorschaltwiderstand[4]).

Für die Diskussion der zu vergleichenden Meßergebnisse erscheinen zwei Punkte als wesentlich.

Schottky (l. c.) gelangte durch seine Theorie betreffs der Vergrößerung des Sättigungsstromes durch angelegte Felder zu einer Proportionalität zwischen log i und Wurzel F (i bedeutet den Strom und F das Feld), während Fowler und Nordheim[5]) durch Annahme eines entarteten Metallelektronengases mit Hilfe quantenmechanischer Ansätze zu einer Proportionalität zwischen log i und $\frac{1}{F}$ gelangen. Im Zusammenhang damit muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß bei entsprechender Wahl des Darstellungsmaßstabes erreicht werden kann, daß die graphische Wiedergabe der Werte log i proportional Wurzel F und derjenigen von log i proportional $\frac{1}{F}$ recht ähnlich werden kann, wenn man von der verschiedenen Neigung der Kurvenzüge absieht. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, daß die in Frage stehenden Messungen mehrere Zehnerpotenzen des Stromes zweckmäßig umfassen müssen.

In diesem Zusammenhang sei darauf verwiesen, wie genau sich die Meßpunkte in Fig. 1 u. 2 zu einer Geraden fügen. Die diesbezüglichen Messungen wurden an über 30 verschiedenen Ver-

4) A. Karolus, Ann. d. Phys. **72**, 595, 1923; F. Rother, Verh. d. Deutsch. Röntgenges. XV. 37, 1924.

5) R. H. Fowler und L. Nordheim, Proc. of the Royal Soc. A. Vol. **119**, 173, 1928.

Digitized by Google

suchsrohren auf weit über hundert Kurvendarstellungen wiedergegeben und ergaben stets mit gleicher Genauigkeit die Gerade. Es sei weiter darauf verwiesen, daß der in den in Fig. 1 u. 2 dargestellten Charakteristiken wiedergegebene Feldbereich gerade dem Bereich größter Krümmung bei der Millikanschen Kurve (l. c.) entspricht und noch darüber hinausgeht. Die von Gossling (l. c.) erhaltenen Kurven können hier nicht zum unmittelbaren Vergleich herangezogen werden, da sie für andere Elektrodenformen gelten, die aus früher angeführten Gründen nur unter besonderen Umständen als beherrschbar erscheinen[6]). Innerhalb ungestörter Versuchsbedingungen zeigen diese Messungen jedoch, wie Eingangs erwähnt, ebenfalls die Gerade im Sinne von Schottky (l. c.).

Der zweite für die Diskussion der Erscheinungen wichtige Punkt bezieht sich auf das benutzte Material. Es erscheint wesentlich, darauf hinzuweisen, daß in der Arbeit von Millikan und Eyring (l. c.) nur in der Überschrift zum Ausdruck kommt, daß mit thoriertem Wolfram als Kathode gearbeitet wurde. Die früher von einem von uns[6]) ausgeführten Versuche mit Elektrodenformen ähnlich denen von Gossling (l. c.) benutzten zeigen, daß erst bei Feldern, die denen von der Schottkyschen Theorie geforderten nahe kommen (l. c.), Ströme von der Größenordnung 10^{-8} bis 10^{-10} Amp. erzielt werden, sofern man im Hochvakuum völlig entgaste reine Metalle benutzt.

Bei gleichen Feldern sind aber die von Millikan erzielten Ströme wesentlich größer. Die Verfasser führten deshalb im Sinne der Millikanschen Versuchsanordnung vergleichende Versuche aus bei denen einmal thoriumfreier Tantaldraht das andere Mal wie bei Millikan, thorierter Wolfram- bzw. Molybdändraht von den oben angegebenen Durchmessern benutzt wurde. Die Ergebnisse gingen dahin, daß bei Benutzung von Tantaldraht und Tantalzylinder erst bei Feldern, wie sie der eine von uns[6]) als für reine Metalle als notwendig festgestellt hatte, Ströme von den früher[6]) festgestellten Größenordnungen zu erhalten waren, sofern die Drahtoberfläche spitzenfrei war. Für thorierte Drähte wurden die oben wiedergegebenen Stromwerte (Fig. 1 u. 2) die denen von Millikan ähnlich sind, erhalten. Die Feldstärken, wie sie früher[6]) mit im Hochvakuum geschmolzenen und polierten Elektroden erhalten wurden, scheinen bei gezogenen Drähten nur unter ganz besonderen Umständen erreichbar zu sein.

Für gewöhnlich wird ein nicht vorbehandelter Draht mikroskopische Spitzen erhalten, wie dieselben in ihrer Auswirkung auch von Millikan (l. c.) beobachtet worden sind. Im Innern seines Kupferzylinders wurden blaue Leuchtpünktchen beobachtet, welche die Auftreffpunkte von Kathodenstrahlen, die von einer Spitze ausgehen, sind. Sie sind identisch mit dem von Lilienfeld[6])[7]) zuerst beobachteten blaugrauen Brennflecklicht. An den von den Verfassern benutzten dünnwandigen Tantalzylindern konnte wegen der schlechteren Wärmeleitung gegenüber dem Millikanschen Kupferzylinder nun beobachtet werden, daß von einem Draht mit Spitzen oder lockerem Oberflächengefüge ausgehende Elektronenbüschel an der Stelle der im Innern des Zylinders auftretenden blauen Punkte eine von außen momentan erkennbare, willkürlich bis zur Weißglut zu steigernde, lokale Erhitzung des dünnen Anodenzylinders auftrat. Diese Erscheinung blieb an derselben Stelle nur wenige Sekunden aufrechterhalten, um in ständigem, kaleidoskopartigem Wechsel ununterbrochen zu verschwinden und an anderer Stelle der Zylinderoberfläche wieder neu in Erscheinung zu treten.

Wird mit Kathodendrähten gearbeitet, an denen durch das Feld oder durch ungeeignete Beschaffenheit, solche Spitzen in Erscheinung treten können, so dürften hierdurch die Messungen stark entstellt werden. Die Verfasser konnten erreichen, spitzenfreie Drähte zu erzeugen, die völlig reproduzierbare Werte zu erreichen gestatten.

Da Millikan und Eyring mit thoriertem Wolframdraht gemessen haben, so interessieren hier nur Vergleiche mit ähnlichem Material. Fig. 1 zeigt die Meßreihe mit einem Wolframdraht mit etwa 1 Proz. Thoriumoxyd, Fig. 2 eine solche mit Molybdändraht mit 2,3 Proz. Thoriumoxyd. Im ersten Fall wurde infolge der vorhergehenden Glühbehandlungen des Drahtes mit einer molekularen Thoriumschicht gearbeitet, im zweiten Fall zeigt der Draht schon bei Rotglutbehandlung dfe Eigenschaften des Thoriums[8]). Diese Unterschiede wirken sich nun hinsichtlich der Oberfläche aus. Geht man beim thorierten Wolframdraht zu hohen Feldern, so tritt von einem kritischen Feld ab Loßreißung der molekularen Thoriumschicht und damit Entstellung der Entladungscharakteristik ein. Der höchste Punkt in Fig. 1 zeigt dies abweichende Verhalten. Von hier ab noch höher gehend ist kein regelmäßiger Kurvenzug mehr zu erhalten. Anders in Fig. 2. Bei dem hier in Frage kommenden Material können regelmäßige Kurvenzüge unter Benutzung der beschriebenen Zylinderanordnung bis zu Feldern von 4—5 Millionen Volt/cm ge-

6) F. Rother, Ann. d. Phys. IV **81**, 317, 1926.

7) J. E. Lilienfeld und F. Rother, Physik. Zeitschr. **21**, 249, 1920.

8) A. Gehrts, Helios XXXIII, 471, 1927.

Digitized by Google

messen werden. Über diese Untersuchungen wird später berichtet werden. Es ist anzunehmen, daß infolge der vorhergehenden Glühbehandlung der Kathodendraht bei Millikan und Eyring eine molekulare Thoriumschicht besessen hat. Wird diese aktive Schicht teilweise durch hohe Felder losgerissen, so wird für hohe Spannungen die Stromstärke entsprechend abnehmen ohne daß unter Umständen allzu große Störungen durch Spitzenwirkungen auftreten. Es wäre dies eine mögliche Deutung für die Unterschiede der Meßergebnisse von Millikan und Eyring und den Verfassern. Ein unmittelbarer Vergleich der Meßwerte ist leider nicht möglich, da bei Millikan die Zylinder- und somit die wirksame Kathodendrahtlänge nicht mitgeteilt ist. Auf die technischen Einzelheiten dieser Versuche wird an anderer Stelle eingegangen werden.

Die mitgeteilten Meßergebnisse sind bei Zimmertemperatur aufgenommen.

Diskussion.

Herr Rothe, Steglitz: Im Gegensatz zu den Millikanschen Beobachtungen über eine Temperaturunabhängigkeit der erzwungenen Elektronenentladungen stehen die Versuche der Gen. El. Co., die wenigstens bei nicht zu hohen Feldstärken eine ganz im Sinne der Schottkyschen Theorie liegende Temperaturabhängigkeit zeigen.

Herr Rother, Leipzig: So weit mir im Augenblick erinnerlich, stellt Herr Gossling — und diese Arbeit meint wohl Herr Rothe — sogar noch über einen umfassenderen Temperaturbereich als Millikan Temperaturunabhängigkeit fest, ungefähr bis 1700° K. Die Unterschiede beziehen sich nur auf die Kurvenform im Zusammenhang mit der Schottkyschen Theorie.

Herr Nordheim, Cambridge: Theoretische Erwägungen, die in unserem Vortrage gebracht werden sollen, scheinen mehr zugunsten der Millikanschen Ergebnisse hinsichtlich der kalten Elektronenentladung zu sprechen.

Nachtrag.

Die Messungen sind inzwischen für etwas veränderte Anordnungen über Bereiche von 5 Zehnerpotenzen des Stromes ausgeführt worden. Unter Berücksichtigung der Glaskriechströme (wie dies auch bei den oben mitgeteilten Werten geschah) ergaben sich auch hier in aller Strenge im Sinne der Schottkyschen Theorie Gerade.

Leipzig, im September 1928. Physikalisches Institut d. Universität.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Absorptionsspektren der Dämpfe des Zinns, Silbers und Mangans zwischen 5500 und 2140 Angströmeinheiten.

Von R. G. Loyarte und A. T. Williams.

1. Einleitung.

Die vorliegende Untersuchung bildet die Fortsetzung unserer bereits in einer früheren Arbeit — Das Absorptionsspektrum der Dämpfe des Thalliums — dargelegten Prinzipien und bildet auch die Fortsetzung zu dieser in systematischer Hinsicht.

Wir haben die Absorptionsspektren von Elementen verschiedener Kolonnen des Periodischen Systems der Elemente (1^a, 4^a und 7^a), beobachtet und behalten uns vor, mit der Beobachtung von Elementen fortzufahren, die den übrigen Kolonnen und Gruppen angehören, zumal wir bereits eine Apparatur zusammengestellt haben, die gestattet eine absolute Temperatur von 2500 Grad zu erreichen.

2. Die Versuchsanordnung.

1. Lichtquellen. Außer dem Funken des Wolframs unter Wasser, den wir in unserer früheren Arbeit über die Absorption des Thalliumdampfes (1) benutzten, verwendeten wir das kontinuierliche Spektrum des Wasserstoffs, welches nach Gehrcke und Lau (2) frei von jeglicher Struktur zwischen 3300 und 1950 Å.-E ist.

Zu diesem Zwecke konstruierten wir nach den Angaben von Bay und Steiner (3) eine Röhre, die in Fig. 1 wiedergegeben ist. Sie unterscheidet sich in verschiedenen Einzelheiten von derjenigen, die von den bereits zitierten Autoren verwandt wurde. Die innere Röhre C war nicht aus auf der Innenfläche versilbertem Porzellan hergestellt, sondern vielmehr aus Milch-Quarz von 8 Millimeter Durchmesser und 60 Zentimeter Länge.

Diese Röhre wurde von zwei Metallstücken aus Aluminium, S, gestützt, die ihrerseits von einer Röhre aus Glas U getragen wurden. Der zwischen dieser und der Quarzröhre befindliche

Digitized by Google

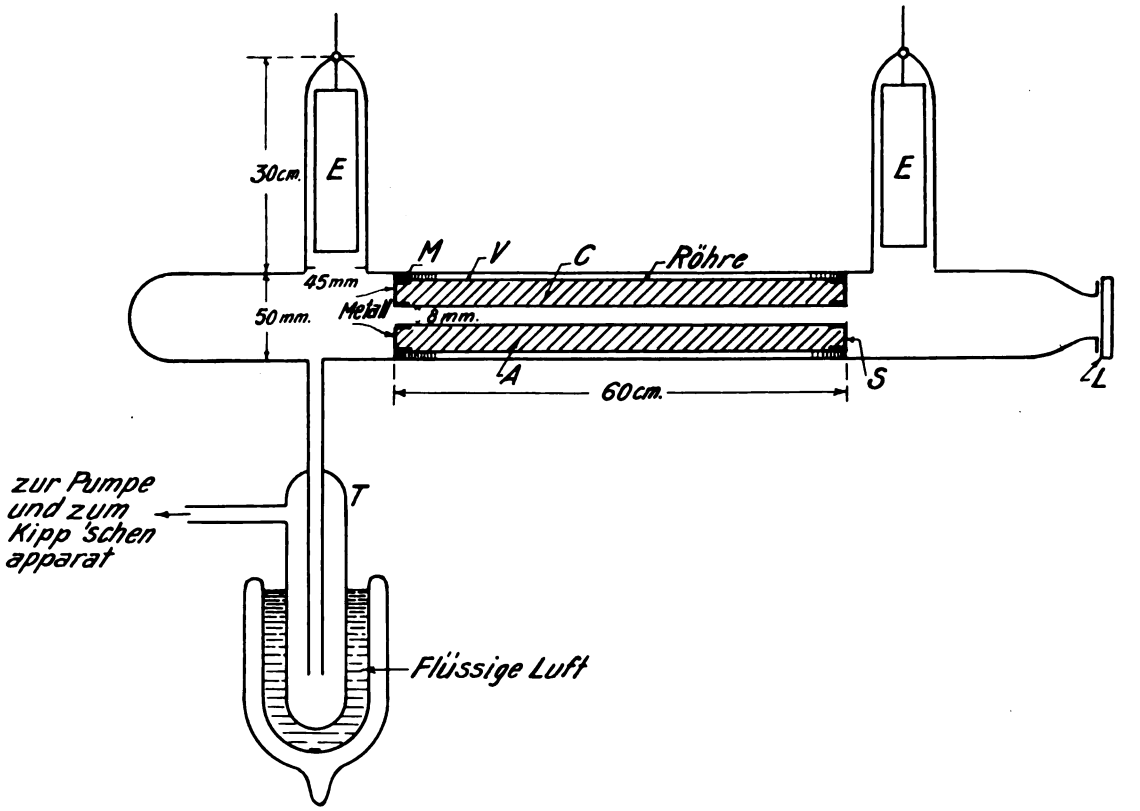


Fig. 1.

Raum wurde mit Glaswolle gefüllt. Das so hergestellte System wurde in die äußere Röhre eingeführt und wie aus der Figur ersichtlich, darin befestigt. Bänder aus Glimmer, *M*, die einen leichten Druck aushalten, wurden um die Enden des Glasrohres gewickelt, so daß Glas und Quarzröhren fest in der äußeren Röhre saßen. So vermeidet man auch, daß die Metallstücke *S* die äußere Röhre berühren, und damit ein Platzen der Röhre, was bei der Erwärmung während des Durchganges des Stromes durch das Gas sonst unvermeidlich wäre.

Die Elektroden *E* sind aus Aluminium von je 176 Quadratzentimeter Oberfläche.

Die mit reinstem Wasserstoff gefüllte Röhre wurde auf einem Drucke von ungefähr einem Millimeter gehalten. Unter diesen Umständen kann man vermittels eines Wechselstromes von 6000 Volt Spannung, der mit Hilfe eines statischen Transformators von 6 Kilowatt hergestellt wurde, ohne weiteres einen Strom von 0,5 Ampere und mehr durch das Gas in der Röhre schicken. Wir arbeiteten immer mit 0,5 Ampere, da dabei die Gassäule innerhalb der Quarzröhre sehr stark leuchtet, ohne daß eine übermäßige Erwärmung einträte. Die Röhre kann so ununterbrochen während 15 Minuten funktionieren, ohne irgendwelche Gefahr der Zerstörung. Die Erwärmung, die das Funktionieren der Röhre selbst hervorruft, verursacht ein Loslösen von Gasen, die auf der Oberfläche adsorbiert sind. Nach verschiedenen Waschungen mit Wasserstoff verschwinden die Banden, die bei den ersten Spektren erscheinen und sicherlich von Kohlensäure und Wasserdampf herrühren.

Der Wasserstoff wurde in einem Kippschen Apparat hergestellt unter Verwendung von Zink und reinster Salzsäure. Zur Reinigung mußte der Wasserstoff folgende Lösungen passieren: $KMnO_4$ (zwei prozentig), $HgCl_2$ (zwei prozentig), $K(OH)$ (zehn prozentig) und destilliertes Wasser. Um den Wasserdampf vollständig zu eliminieren, wurde der Glasrezipient *T*, der mit der Anregungsröhre in Verbindung stand, in flüssige Luft getaucht.

2. Erwärmungssystem. Der von uns verwendete Ofen ist derjenige von Ruer-Bloch, die sogenannte Kurzschluß Type, mit Kohlenwiderstand, der von Fonseca (4) gelegentlich seiner Untersuchung über die magnetischen Eigenschaften der Legierungen beschrieben wurde. Wir halten es für vorteilhaft die Konstruktion der Heizeinrichtung wegen einiger für unsere Zwecke notwendiger Änderungen kurz zu be-

Digitized by Google

schreiben. Die Fig. 2 stellt schematisch die gesamte Einrichtung dar.

Der Stromkreis ist kompliziert. Er besteht einerseits aus einem Primärkreis 1, innerhalb dessen die elektromotorische Kraft aus einer 6 Kilowattmaschine nach einem Autotransformator T und einer Impedanz I geleitet wird. Die Windungen des Autotransformators umschließen einen Eisenkern. Autotransformator und Impedanz sind, um starke Erwärmungen zu vermeiden, in Petroleum getaucht. Andrerseits besteht der Gesamtstromkreis aus einem Sekundärkreis 2, der galvanisch mit dem Primärkreis in den Punkten P und Q des Transformators verbunden ist. Zwischen diesen Punkten befindet sich die Hälfte der Anzahl der Windungen. Der Sekundärkreis wird durch eine durchbohrte Reflektorkohle geschlossen. Die Kohle ist so durchbohrt, daß eine Röhre von

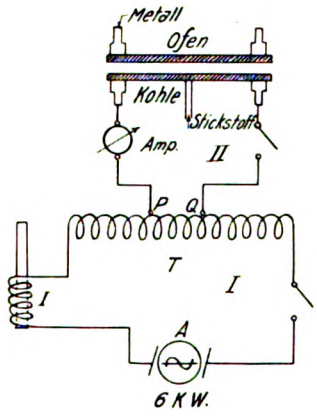


Fig. 2.

15 cm Länge und 33 mm Durchmesser entsteht, die den Ofen bildet. Durch Variieren der Impedanz I ist es möglich im Primärkreis bei 40 Volt Spannung einen Strom von 150 Ampere zu erhalten. Überlegt man, daß sich zwischen den Punkten P und Q nur die Hälfte der verfügbaren Windungen befindet, so ist es klar, daß man leicht zu Strömen bis 300 Ampere gelangen kann. Wenn die Wandung der durchbohrten Kohle nur dünn ist, bildet sich auf diese Weise eine außerordentlich hohe Temperatur.

Aus der Fig. 3 sind die Konstruktionseinzelheiten des Ofens ersichtlich. Der Raum C ist mit vegetabiler Kohle gefüllt, der Raum R mit Magnesia. M sind Messingteile, zur Sicherung guter Kontakte mit der Elektrizitätsquelle, V ist ein Tonrohr, wie es bei Elementen Verwendung findet, und zwar auf beiden Seiten offen. T schließlich ist ein Rohr aus gebranntem Lehm.

3. Spektrographen. Wegen der zu beobachtenden Region des Spektrums haben wir den Hilgerschen Spektrographen, Modell $E/4$ benutzt. Die benutzten photographischen Platten waren Schumann-Platten und Ilford Rapid Process Panchromatic-Platten.

3. Experimentelles.

1. Allgemeines. Die Resultate, die wir in den Tabellen I, II und III zusammenfassen

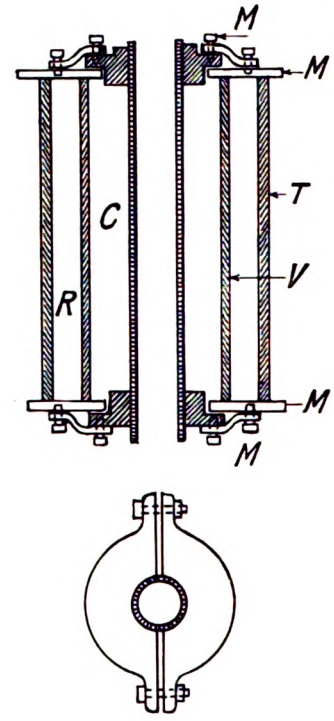


Fig. 3.

(Absorptionsspektren der Dämpfe des Zinns, Mangans und Silbers) entsprechen Beobachtungen, die bei verschiedenen Temperaturen des Ofens gemacht wurden, und die zwischen 1200 und 2200 Grad liegen. Gemessen wurden die Temperaturen mit Hilfe eines optischen Pyrometers. Die Temperatur ist nicht nur Funktion der Amperezahl, die in der Kohle fließt, sondern auch des Widerstandes bezogen auf das Gesetz von Joule.

Aus diesen Gründen muß bedacht werden, daß die Dicke der Wände des Kohlerohres sich durch den Gebrauch vermindert, was folglich eine Erhöhung des Widerstandes mit sich bringt und demnach auch eine Erhöhung der Temperatur. Aus diesem Grunde wurden für jedes beobachtete Element eine Serie von Absorptionsspektren seiner Dämpfe hergestellt, wobei für die verschiedenen Aufnahmen einer Serie die Temperatur des Ofens variiert und entsprechend in gleichem oder umgekehrtem Sinne die Ex-

Digitized by Google

positionszeiten geändert wurden. Durch Vergleich der zu einer Serie gehörigen Platten wurden die für die Untersuchung bestimmter Gebiete der Spektren günstigsten Bedingungen ausgesucht. Die in den Fig. 4, 5, 6 und 7 (auf Tafel I) wiedergegebenen Spektrogramme sind in dieser Hinsicht illustrativ.

2. Zinn. Das Absorptionsspektrum der Zinndämpfe ist von Grotrian (5) untersucht worden, der eine Quarzröhre von 15 cm Länge verwandte

Tabelle I.

λ I. A.	ν in Vakuum	Serie	I	Beobachter			
				Grot.	McL.	Zumst.	L. u. W.
4077,73	24516,5	I	1				*f*?
3330,60	30016,0	$2p^1 D'_2 - 3s^3 P'_1$	6			*f*	*f*
3262,34	30644,1	$2p^1 D'_2 - 3s^1 P'_1$	5 R			*f*	*f*
3175,04	31486,6	$2p^3 P_2 - 3s^3 P'_1$	5 R		+	*S*	*m*
3034,12	32949,0	II	6 R		+	*S*	*S*
3009,14	33222,5	$2p^3 P_1 - 3s^3 P'_1$	6 R	+ ×	+	*S*	*S*
2863,32	34914,3	$2p^3 P_0 - 3s^3 P'_1$	6 R	+ ×	+	*S*	*S*
2850,62	35069,8	$2p^1 D'_2 - 3d^3 D_2$	4 R			*f*	*m*
2839,99	35201,1	$2p^3 P_2 - 3s^3 P'_2$	8 R		+	*S*	*m*
2813,58	35531,1	$2p^1 D'_2 - 3d^3 F'_2$	3 R			*f*	*f*?
2812.57	35544,3	$2p^1 S'_0 - X_1$	3				*f*?
2790,19	35829,4		2				*vf*
2785,03	35896,2	$2p^1 D'_2 - 3d^3 D_1$	3 R			*f*	*vf*?
2779,81	35963,0	$2p^1 D'_2 - 3d^3 F'_2$	4 R			*f*	*f*
2706,50	36937,1	$2p^3 P_1 - 3s^1 P'_2$	7 R	+ ×	+	*S*	*S*[1]
2661,25	37565,2	$2p^3 P_1 - 3s^1 P'_1$	4 R			*S*	*m*
2621,70	38132,0	$2p^1 S'_0 - 5d^3 P'_2$					*vf*?
2620,60	38148,0						*vf*?
2614,18	38241,6		1				*f*
2594,43	38532,6	$2p^1 D'_2 - 3d^1 D_2$	4 R			*f*	*f*
2571,60	38874,7	$2p^1 D'_2 - 3d^3 D_3$	5 R			*f*	*vf*?
2546,55	39257,0	$2p^3 P_0 - 3s^1 P'_1$	5 R		+	*S*	*S*
2523,91	39609,1	$2p^1 D'_2 - 4s^3 P'_1$	3 R			*f*	*f*
2510,90	39815,0						*f*?
2495,72	40056,5	$2p^1 D'_2 - 3d^3 P'_2$	5 R			*f*	*f*
2491,71	40121,0	$2p^1 S'_0 - 6d^3 D_3$	2 *r*				*vf*?
2483,39	40255,4	$2p^3 P_2 - 3d^3 D_2$	5 R	×	+	*S*	*m*
2455,25	40716,7	$2p^3 P_2 - 3d^3 F'_2$	3			*f*	*vf*?
2433,47	41181.0		2				*vf*?
2429,49	41148,4	$2p^3 P_2 - 3d^3 F'_3$	6 R			*S*	*m*
2421,69	41280,9	$2p^1 D'_3 - 3d^1 F'_3$	6 R			*f*	*f*
2408,14	41513,1	$2p^1 D'_2 - 3d^1 P'_1$	4 R			*f*	*f*
2380,74	41990,9	$2p^3 P_1 - 3d^3 D_2$	3 R			*m*	*f*
2368,22	42212,9		1				*vf*
2354,84	42452,7	$2p^3 P_1 - 3d^3 F'_2$	6 R		+	*S*	*S*
2334,80	42817,1	$2p^3 P_1 - 3d^3 D_1$	5 R		+	*S*	*S*
2317,21	43142,1	$2p^1 D'_2 - 4d^3 F'_2$	6 R			*f*	*f*
2286,65	43718.5	$2p^3 P_2 - 3d^1 D_2$	4 R			*m*	*f*
2282,22	43803,3	$2p^1 D'_2 - 4s^3 P'_2$	3				*vf*
2268,90	44060,5	$2p^3 P_2 - 3d^3 D_2$	6 R			*S*	*S*
2267,16	44094,4	$2p^1 D'_2 - X_1$	4 R			*f*	*f*
2251,12	44408,9	$2p^1 D'_2 - 4d^3 P'_2$	4 R			*f*	*f*?
2246,02	44509.7	$2p^3 P_0 - 3d^3 D_1$	6 R		+	*S*	*S*
2231,68	44795,3	$2p^3 P_2 - 4s^3 P'_1$	4 R		+	*m*	*m*
2209,60	45242.9	$2p^3 P_2 - 3d^1 D_2$	6 R	×	+	*m*	*m*
2199,29	45454,9	$2p^3 P_1 - 3d^1 D_2$	6 R		+	*S*	*S*
2194,42	45555,8	$2p^3 P_2 - 3d^3 P'_1$	5 R		+	*m*	*m*
2171,21	46042.8	$2p^1 D'_2 - 5d^3 F'_3$	3 R	×	+		*vf*
2166,72	46137.4		1 R				*m*
2151,37	46467,3	$2p^3 P_2 - 3d^1 F'_3$	3 R			*f*	*f*
2148,71	46524.8	$2p^1 D'_2 - X_3$	3 R			*f*	*f*
2148.44	46530,6	$2p^3 P_1 - 4s^3 P'_1$	3 R				*f*
2147,81	46544.3	$2p^1 D'_2 - X_4$	1 R				*vf*?
2141,34	46648,9	$2p^1 D'_2 - 5d^3 P'_2$	2 R				*vf*?
2140,65	46700 0	$2p^3 P_2 - 3d^1 P'_1$	2 R				*f*?

1) Einzige von Narayan und Rao beobachtete Linie.

Digitized by Google

Tabelle II.

λ I. A.	ν in Vakuum	Serie	I	Beobachter			
				Grot.	Mc L.	Zumst.	L. u. W.
5432,56	18402,45	$s^3S - p^3P$	6		*m*	1	*vf*
5394,67	18531,65		7		*m*	1	*vf*
4034,49	24779,31		8 R	+	*S*	6	*S*
4033,07	24788,01	$s^3S - p^3P$	8 R	+	*S*	6	*S*
4030,76	24802,23		6 R	+	*S*	6	*S*
3224,71	31001,10	$s^3S - p^1P$	4		*m*	2	*f*
3216,95	31076,36		3		*m*	2	*f*
2801,08	35690,07		6 R	+	*S*	10	*S*
2798,73	35725,82	$s^3S - p^3P$	6 R	+	*S*	10	*S*
2794,82	35769,94		6 R	+	*S*	10	*S*
2384,04	41932,60		2		*m*	2	*f*
2377,12	42054,70	$s^3S - d^3D'$			*m*	2	*f*
2372,12	42143,40		1		*m*	2	*f*
2296,86	43524,20		3		*f*	3	*f*
2293,10	43595,60	$s^3S - d^3F$			*vf*		*vf*?
2290,50	43645,10				*vf*		
2274,40	43954,00	$s^3S - ?$			*m*		*m*
2221,80	44944,60				*S*	9	*S*
2213,80	45157,10	$s^3S - d^3P$			*S*	9	*S*
2208,73	45260,80				*S*	8	*S*
2184,84	45755,50	$s^3S - d^1D'$			*m*	1	*f*
2174,09	45981,60	$s^3S - p^3P$			[1]	1	*f*
2173,16	46001,30				*m*	1	*f*

1) Linie, die nach Mc Lennan und Mc Lay vom Aluminium herrührt.

und bis zu Temperaturen von 1150 bis 1200 Grad erhitzte. Mc Lennan, Young und Mc Lay (6) verwendeten ebenfalls eine bis zu 1200 Grad erhitzte Quarzröhre; ihre Resultate waren vollständiger als diejenigen von Grotrian, und zwar deswegen weil sie in der Absorption eine größere Zahl von Linien fanden. Die Linie 2706,50 war die einzige, die in Absorption von Narayan und Rao (7) beobachtet wurde, nach der Meinung dieser Autoren möglicherweise deswegen, weil die verwendeten Temperaturen nur niedrig waren.

Schließlich wurden zur Verdampfung von Metallen und zur Beobachtung der Absorptionsspektren dieser Dämpfe Kohlerohre benutzt, die mit Hilfe eines Sauerstoff-Azetylen Gebläses erhitzt wurden. Diesen Weg verfolgten Frayne und Smith (8) einerseits und Zumstein (9) andrerseits. Die ersteren machen keine näheren Angaben über die von ihnen erreichten Temperaturen. Es darf wohl gesagt werden, daß trotz der relativ großen Anzahl von beobachteten Linien für den Fall des Zinns die erreichte Temperatur unterhalb 1200 Grad gelegen war. Zumstein seinerseits betont, daß die mit einem optischen Pyrometer gemessenen Temperaturen zwischen 1200 und 2000 Grad schwankten.

Tabelle I enthält die λ in Å.-E. (international), die Frequenzen im Vakuum, die Intensitäten im Bogenspektrum (10) und die Klassifikation in Serien nach Green und Loring (11) und nach Williams und Charola (12). In den Kolonnen „Beobachter" stehen zuerst die Resultate von Grotrian, bezeichnet durch + und diejenigen von Frayne und Smith bezeichnet durch ×, in der zweiten Kolonne befinden sich die Resultate von Mc Lennan mit dem Zeichen + und schließlich in den beiden letzten die Resultate Zumsteins und die unsrigen, bezeichnet mit den Buchstaben: *vf* = sehr schwach, *f* = schwach *m* = mittelstark und *s* = stark. Die bei unseren Resultaten befindlichen Fragezeichen, beziehen sich auf Linien, die nur auf einer einzigen Platte beobachtet wurden. Die Tabelle stellt also die Zusammenfassung der Resultate aus 14 verschiedenen Platten dar, die unter günstigsten Bedingungen erhalten wurden. Das für die Versuche verwendete Metall war reines Zinn von Merck in Darmstadt.

Bei den Multiplen $2p^3P - 3s'$ und $2p^3P - 3d^3D$ erscheinen alle Linien in Absorption mit Ausnahme von einer:

	$2p^3P_1$	$2p^3P_1$	$2p^3P_2$
$2p^3P - 3s^3P'$:			
$3s^3P'_0$	?	*S*	
$3s^3P'_1$	*m*	*S*	*m*
$3s^3P'_2$		*S*	*m*
$2p^3P - 3d^3D$:			
$3d^3D_1$	*S*	*S*	*vf*?
$3d^3D_2$		*f*	*m*
$3d^3D_3$			*S*

Wie ersichtlich stimmen unsere Resultate vollständig mit denen von Zumstein überein für

Digitized by Google

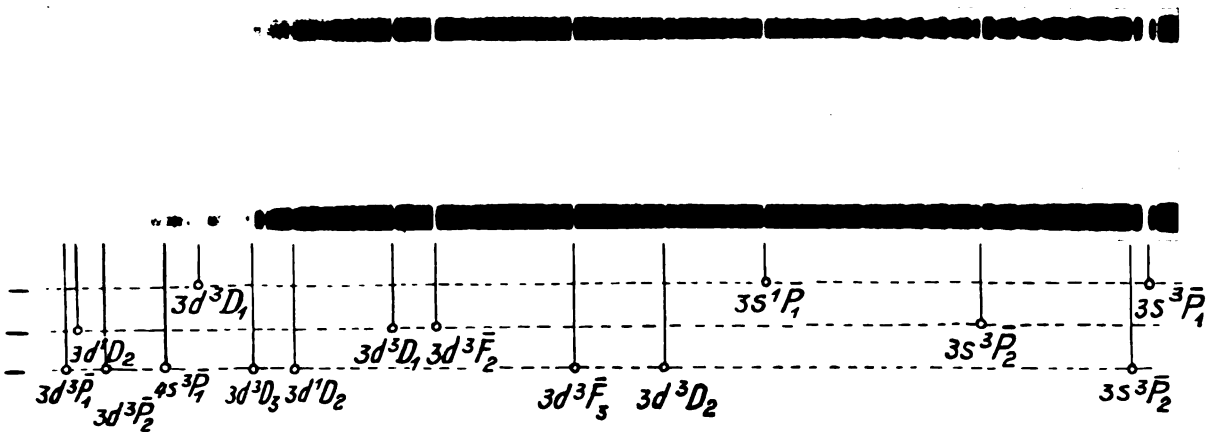


Fig. 4. Absorptionsspektrum des Zinndampfes zwischen 2863,32 und 2194,42 Å/E. Ilford Rapid Process Panchromatic-Platte. Nr. 1, Ofen mit 140 Ampere beschickt. Belichtungsdauer: 5 Sekunden; Nr. 2 ebenso, Belichtungszeit: 15 Sekunden. Die Bezeichnung P, F usw. stimmt mit der Bezeichnung P', F' usw. der Tabelle I überein.

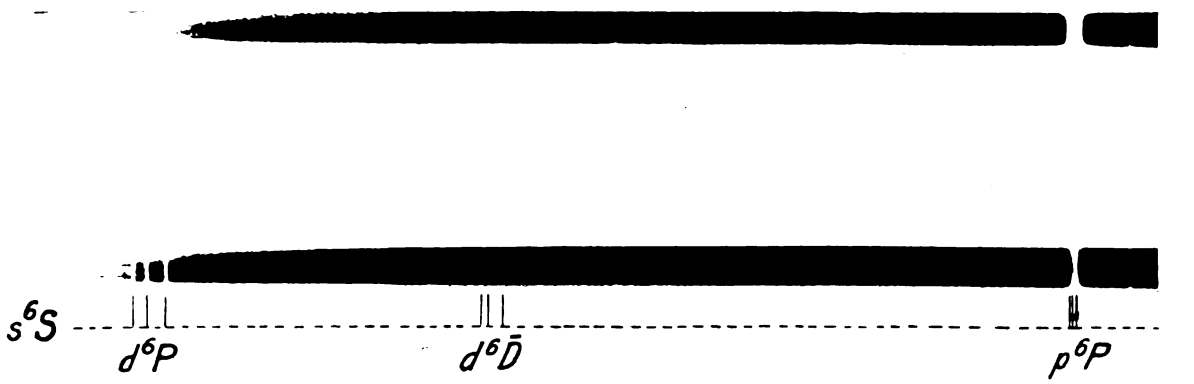


Fig. 5. Absorptionsspektrum des Dampfes von Mangan zwischen 2801,08 und 2208,73 Å.-E. Ilford. Rapid Process Panchromatic-Platten. Nr. 1. Ofen mit 210 Ampere beschickt. Belichtungszeit: 40 Sekunden; Nr. 2. Ofen mit 170 Ampere beschickt, gleiche Belichtungszeit wie bei Nr. 1.

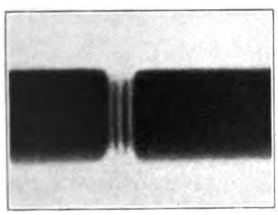


Fig. 6. Sextette $s^6S - p^6P$ (2801,08 bis 2794,82 Å.-E.) des Mangans. Ofen mit 200 Ampere beschickt. Belichtungszeit 5 Sekunden. Ilford Rapid Process Panchromatic-Platten.

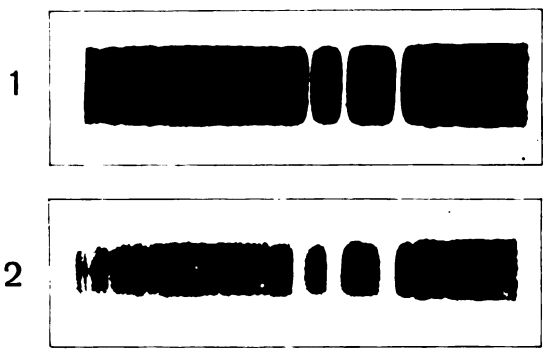


Fig. 7. Sextette $s^6S - d^6P$ (2221,80 bis 2208,73 Å.-E.) des Mangans in Absorption. Ofen mit 260 Ampere beschickt. Nr. 1. Belichtungszeit 15 Sekunden; Nr. 2. Belichtungszeit 5 Sekunden. Schumann-Platten (Hilger).

Digitized by Google

Digitized by Google

Tabelle III.

λ I. A.	ν in Vakuum	Serie	I	L. u. W.	Beobachter
3382,86	29552,3	$1^2S_1 - 2^2P_{12}$	10 R	S	
3280,66	30472,9		10 R	S	
2929,36	34127,1	$5s^1D_2 - 5p^3P_2$	30 A	f	Ag+
2660,49	37575,9	$5s^1D_2 - 5p^3P_1$	60 A	f	,,
2447,93	40838,5	$5s^1D_2 - 5p^3F_2$	80 A	f	,,
2437,81	41008,0	$5s^3D_3 - 5p^3P_2$	100 RA	f	,, Bloch
2413,23	41425,6	$5s^3D_2 - 5p^3F_3$	90 RA	f	,, ,,
2411,41	41456,9	$5s^3D_2 - 5p^3D'_2$	75 A	f	,,
2331,40	42879,5	$5s^3D_2 - 5p^3P_1$	80 RA	f	,, Bloch
2324,68	43003,4	$5s^3D_3 - 5p^3F_3$	70 RA	f	,, ,,
2320,29	43084,8	$5s^1D_2 - 5p^1F_3$	80 RA	f	,, ,,

den Fall der starken Linien. Wir haben einige weitere Linien beobachtet, die von dem Niveau $p^1S'_0$ herrühren, aber nur sehr schwach angedeutet sind, wahrscheinlich deswegen, weil wir bei höheren Temperaturen untersucht haben.

3. Mangan. Grotrian (13) beobachtete die Sextette (s^6S—p^6P) in Absorption, die bei 4030 und 2800 Å.-E. liegen, wobei er eine Temperatur von 850 Grad verwandte.

Diese Resultate wurden später von Zumstein (14) vervollständigt, der bei höheren Temperaturen untersuchte; nämlich bei 1600 Grad. Das so erhaltene Spektrum zeigt zahlreiche Absorptionslinien, die in der Tabelle II wiedergegeben sind. Diese Tabelle ist in gleicher Weise wie diejenige für Zinn aufgestellt.

McLennan und McLay (15) haben zweimal das Absorptionsspektrum des Mangandampfes bestimmt und auch ihre Resultate sind in der Tabelle II enthalten. Smith und Muskat (16) haben die Sextetten $^6S^6P$ im Funkenspektrum invertiert gefunden. Der Funke wurde unter Wasser zwischen Manganelektroden erzeugt. Gemäß der Ansicht dieser Autoren verhalten sich einige Linien des Mangans unter den von ihnen angewandten Bedingungen wie beim Bogen.

Das von uns verwendete Metall stammte ebenfalls von Merck in Darmstadt.

Die Übereinstimmung zwischen unseren Beobachtungen und denjenigen von McLennan und McLay einerseits und von Zumstein andrerseits, ist fast vollkommen.

4. Silber. Grotrian (17), Mc. Lennan und McLay (18) und Zumstein (19) haben in der von uns untersuchten Region das Duplett $1^2S_0 - 2^2P_{12}$ mit großer Intensität beobachtet, eine Tatsache, die wir voll bestätigen können. Außerdem haben wir verschiedene Linien, wenn auch nur sehr schwache, festgestellt, die nach Shenstone (20) dem ionisierten Atom angehören. Diese Linien wurden auf mehreren Platten beobachtet, aber da wir glauben, daß diese Beobachtungen zur endgültigen Beurteilung bestätigt oder richtiggestellt werden müssen, beschränken wir uns jetzt darauf, das erhaltene Resultat zu erwähnen. Andrerseits müssen wir bemerken, daß sich die Mehrzahl der fraglichen Linien wie die Linien des Bogenspektrums verhalten, wenn das Spektrum des unter Wasser (21) erzeugten Funkens beobachtet wird. Nach Smith und Muskat ereignet sich beim Mangan das Analoge. In einer folgenden Arbeit werden wir auf diesen Punkt zurückkommen, um diese Erscheinungen so weit als möglich zu erklären.

In der Tabelle III sind die Funkenlinien mit den von Shenstone angegebenen Intensitäten enthalten, wobei der Buchstabe A Linien entspricht, die auch von dem Bogen stark emittiert werden. Die Kolonne L und W gibt unsere Resultate der Absorption; auch sind dabei jene Linien angegeben, die sich nach Bloch im Spektrum des unter Wasser erzeugten Funkens wie im Bogenspektrum verhalten.

Für die soeben wiedergegebenen Beobachtungen haben wir reinstes Silber verwendet, das uns von dem Hause Adam Hilger in London überlassen wurde.

4. Diskussion der Resultate.

1. Spektrum des Zinns. Die Konfigurationen des Zinn-Atoms, die die Termen hervorbringen, deren Kombinationen wir in der Absorption untersucht haben, sind folgende:

$(5s)^2\,(5p)^2$:	p^3P_{012}	$p^1D'_2$	$p^1S'_0$
$(5s)^2\,(5p)\,(6s)$:	$s^3P'_{012}$	$s^1P'_1$	
$(5s)^2\,(5p)\,(5d)$:	$d^3F'_{234}$	d^3D_{123}	$d^3P'_{012}$
	$d^1F'_3$	d^1D_2	$d^1P'_1$.

In der schematischen Fig. 8, bei welcher die ausgezogenen Linien solchen Kombinationen entsprechen, die kräftige Absorptionslinien erzeugen und die punktierten Linien solchen der schwachen Linien, bemerkt man, daß die Linien, die den Termen p^3P entsprechen, stark sind, wenn die Bedingung $\Delta l = 0$ oder 1 und $\Delta r = 0$ oder 2 erfüllt ist. Dagegen sind für $\Delta l = 2$ die Linien nur stark, wenn $\Delta r = 0$. Der Term p^1D' gibt

Digitized by Google

nur eine starke Kombination für $\Delta l = 0$ und $\Delta r = 2$.

Die Tatsache, daß die große Mehrzahl der Kombinationen der Termen p^3P stark ist, rührt davon her, daß sie die tiefsten Nivelle des Atoms sind, wobei $2p^3P_0$ der Grundterm ist. Dies ist

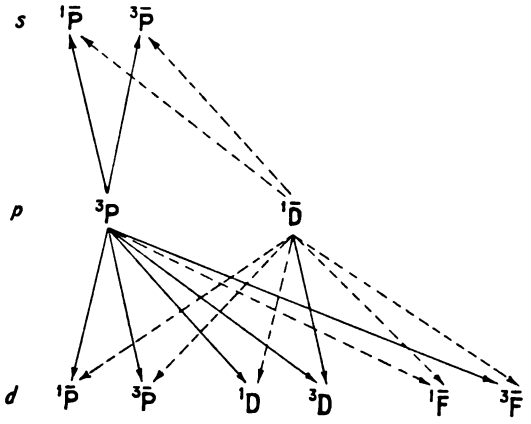


Fig. 8. Die Schreibweise $\bar{S}$, $\bar{P}$ usw., entspricht derjenigen S', P' usw. der Tabellen und des Textes.

in vollständiger Übereinstimmung mit der Theorie Hunds. Der Term $p^1S'_0$ gibt nur schwache, teils unsichere Absorptionslinien.

In der Tabelle IV sind die Zahlenwerte der Terme der Konfigurationen $(5s)^2$ $(5p)^2$, die Differenzen zwischen ihnen und die Differenzen mit dem tiefsten $2p^3P_0$ angegeben.

Tabelle IV.

Terme	ν	$\Delta\nu$	$\Sigma\Delta\nu$
$3p^3P_0$	59690		
		1692	1692
$2p^3P_1$	57998		
		1736	3428
$2p^3P_2$	56262		
		5185	8613
$2p^1D'_2$	51077		
		8550	17163
$2p^1S'_0$	42537		

Durch Verwendung der Gleichung für den Fall des Zinns:

$$\frac{N'}{N} = e^{-\frac{E}{RT}}$$

können wir das Verhältnis der in den verschiedenen Nivellen existierenden Atome berechnen. Diese Gleichung wurde von uns bereits für den Fall des Thalliums (22) verwendet. In ihr bedeutet N' die Zahl der angeregten Atome, N die Gesamtzahl der Atome, E, die durch die Anregung absorbierte Energie, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Aus dem Werte $\frac{N'}{N}$ können wir außerdem die Wahrscheinlichkeit berechnen, mit der die Linien mehr oder weniger stark in Absorption erscheinen, und zwar derjenigen Linien, die ihre Entstehung innerhalb der fünf tiefen Nivelle des Zinnatoms erfahren.

Für die Temperatur von 2300 Grad absolut erhält man die folgenden Werte:

$$\text{Nivel } 2p^3P_1 : \frac{N'}{N} = \frac{1}{2{,}9}$$

$$\text{Nivel } 2p^3P_2 : \frac{N'}{N} = \frac{1}{8{,}3}$$

$$\text{Nivel } 2p^1D'_2 : \frac{N'}{N} = \frac{1}{200}$$

$$\text{Nivel } 2p^1S'_0 : \frac{N'}{N} = \frac{1}{44670}.$$

Die theoretisch abgeleiteten Werte von $\frac{N'}{N}$ sind in vollkommener Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, bei denen die Mehrzahl der Linien, die den Nivellen p^3P entsprechen, stark sind, nur eine, die zum Nivel p^1D' gehört, mittlerer Intensität ist, und diejenigen des Nivels p^1S' so schwach sind und so wenig zahlreich, daß wir deren Existenz nicht mit absoluter Sicherheit als gegeben betrachten können.

2. Spektrum des Mangans. In einer kürzlich von Russell (23) veröffentlichten Gedenkschrift hat er die Konfigurationen der Elektronen festgestellt, die die verschiedenen Terme des Bogenspektrums des Mangans verursachen. Wir erwähnen nur diejenigen, deren Kombinationen wir in Absorption beobachtet haben.

$$(3d)^5\,(4s)^2 : s^6S_3$$

$$(3d)^5\,(4s)\,(4p) : p^4P_{123} \quad p^6P_{234} \quad p^8P_{345}$$

$$(3d)^6\,(4p) : d^6F_{123456}, \quad d^6D'_{12345} \quad d^6P_{234} \quad d^4F_{2345} \quad d^4D'_{1234} \quad d^4P_{123}$$

Aus der schematischen Fig. 9 ersieht man, daß alle Absorptionslinien des Mangandampfes dem Nivel s^6S_3 angehören, welches der Grundterm des normalen Atomes ist. Außerdem sind in der Absorption stark jene Linien, für die die Beziehung besteht $\Delta l = 1$ und $\Delta r = 0$; wenn sie schwach sind ist die Beziehung $\Delta l = 1$ und $\Delta r = 2$ oder besser $\Delta l = 2$ oder 3 und $\Delta r = 0$ erfüllt; auch eine Kombination $\Delta l = 2$ und $\Delta r = 2$ ist schwach.

Man beobachtet Absorptionslinien, von denen einige stark sind und vom Übergang zwischen den Konfigurationen s und d herrühren, d. h., daß sich der Sprung zweier Elektronen ereignet.

Die nicht klassifizierte Linie 2274,40 muß wegen des bestehenden Absorptionsspektrums

Digitized by Google

des Mangan, einer Kombination zwischen dem Term s^6S und einem noch unbekannten entsprechen.

3. Spektrum des Silbers. Außer der Dublette $^2S^2P$ des neutralen Atoms, haben wir in Absorption Linien des ionisierten Atomes beobachtet, wobei wir aber auch die bereits oben erwähnte Einschränkung machen wollen.

Die Konfigurationen und Terme des Silbers sind nach Shenstone die folgenden:

$$(4d)^9\,5s : 5s^1D_2 \qquad 5s^3D_{321}$$

$$(4d)^9\,5p : 5p^3F_{234} \qquad 5p^1F_3 \qquad 5p^3D'_{123} \qquad 5p^1D'_2 \qquad 5p^3P_{012} \qquad 5p^1P_1.$$

Die beobachteten Absorptionslinien entsprechen alle dem Übergange zwischen den Kon-

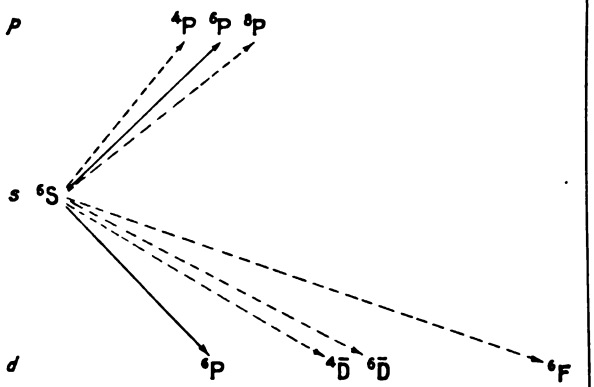


Fig. 9. Auch hier gilt die Anmerkung zu der Fig. 8.

figurationen $(4d)^9\,5s$ und $(4d)^9\,5p$ mit den Werten $\Delta l = -1$ oder $+1$, und $\Delta r = 0$ und für $\Delta r = 2$ ist $\Delta l = \pm 1$.

Zusammenfassung.

Die Absorptionsspektren der Dämpfe von Zinn, Silber und Mangan zwischen 5500 und 2140 Å.-E. — 1. Es werden die Absorptionsspektren der Metalldämpfe des Mangans, Silbers und Zinns vermittels eines elektrisch geheizten Ofens zwischen den Temperaturen von 1200 und 2200 Grad, die mit Hilfe eines optischen Pyrometers gemessen waren, beobachtet.

2. Unsere Resultate in bezug auf die Spektren des Zinns und des Mangans stimmen fast vollständig mit denjenigen Zumsteins und denjenigen von McLennan und seiner Mitarbeiter überein.

3. In dem Spektrum des Silbers wurden Linien beobachtet, die dem ionisierten Atom entsprechen. Dieses Resultat wird wegen seiner Wichtigkeit in einer späteren Arbeit kontrolliert und wenn nötig richtiggestellt werden.

4. Hinsichtlich der Theorie Hunds sind die Resultate in vollständiger Übereinstimmung mit seinen Folgerungen in bezug auf die tieferen Niveaus der Atome, deren Absorptionsspektren beobachtet wurden.

5. Die Anwendung der Gleichung $\frac{N'}{N} = e^{-\frac{E}{RT}}$ die zur Feststellung des Verhältnisses der Zahl N', der angeregten Atome zur Zahl N, der gesamten Atome, dient, ergab Resultate, die mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmen, für den Fall des Zinns, das allein zu dieser Untersuchung herangezogen wurde.

Literatur.

1) Contribución al Estudio de las Ciencias Fisicas y Matematicas serie matemático física (Universidad La Plata) **4**, 234, 1928 und Journ. Phys. Rad (6) **9**, 121, 1928.
2) E. Gehrcke und E. Lau, Ann. der Phys. **76**, 673, 1925.
3) Bay und Steiner, Zeitschr. f. Phys. **45**, 337, 1927.
4) A. Fonseca, Contribución al Estudio de las Ciencias Fisicas y Matematicas serie matemático física, (Universidad La Plata) **2**, 175, 1928.
5) W. Grotrian, Zeitschr. f. Phys. **18**, 169, 1923.
6) J. C. McLennan, J. F. T. Young u. A. B. McLay, Proc. Royal Soc. (Canada) **18**, (Sektion 3) 57, 1924.
7) A. L. Narayan und K. R. Rao, Phil. Mag. (6) **50** 645, 1925.
8) J. G. Frayne und A. W. Smith, Phil. Mag. (7) **1**, 732, 1926.
9) R. V. Zumstein, Phys. Rev. (2) **25**, 523, 1925. (Beschreibung des Ofens) und ebenda (2) **27**, 150, 1926, (Spektrum des Zinns).
10) Auszüge aus der Gedenkschrift Zumsteins.
11) J. B. Green und R. A. Loring, Phys. Rev. (2) **30**, 574, 1927.
12) A. T. Williams und F. Charola, Contribución al Estudio de las Ciencias Fisicas y Matematicas serie matemático fiscia (Universidad La Plata) **4**, 461, 1928.
13) W. Grotrian, siehe 5.
14) R. V. Zumstein, Phys. Rev. (2) **26**, 765, 1925.
15) J. C. Mc Lennan und A. B. McLay, Proc. Royal Soc. (Canada) **19**, (Sektion 3), 95 und 100, 1925; ebenda **20**, (Sektion 3), 90 und 109, 1926.
16) A. W. Smith und M. Muskat, Phys. Rev. (2) **29**, 663, 1927.
17) W. Grotrian, siehe 5.
18) J. C. Mc Lennan und J. B. Mc Lay, Proc. Royal Soc. (Canada) **19**, (Sektion 3) 93 und 97, 1925.
19) R. V. Zumstein, Phys. Rev. (2) **25**, 523, 1925.
20) A. G. Shenstone, Phys. Rev. (2) **31**, 318, 1928.
21) L. und E. Bloch, Journ. Phys. Rad (6) **8**, 319, 1922.
22) R. G. Loyarte und A. T. Williams, bereits angegeben.
23) H. N. Russell, Astrophysical Journ. **66**, 184, 1927.

La Plata, Instituto de Fisica, November 1928.

(Eingegangen 8. Dezember 1928.)

Digitized by Google

Die Unterschiedsschwelle des Auges bei kleinen Sehwinkeln.

Von I. Runge.

Bei einer technischen Untersuchung, die darauf abzielte, Helligkeitsunterschiede eines Glühlampenleuchtkörpers deutlicher erkennbar zu machen, hatte sich die Vermutung ergeben, daß die Unterschiedsschwelle des Auges in erheblichem Maße von der scheinbaren Größe des betrachteten Objektes abhängig wäre. Für die Reizschwelle des Auges ist eine solche Abhängigkeit von Gehlhoff und Schering[1]) festgestellt worden, für die Unterschiedsschwelle sind entsprechende Angaben jedoch in der deutschen Literatur fast nirgends zu finden. Eine amerikanische Arbeit von Karrer und Tyndall[2]) über „Contrast Sensibility of the Eye" wurde der Verfasserin erst später zugänglich. Die Frage wurde daher durch eigene Versuche zu entscheiden gesucht. Da inzwischen in einer neueren Arbeit von F. Löhle[3]) der Mangel an Beobachtungen über dies Problem ebenfalls erwähnt wird, schien es der Mühe wert, die Ergebnisse zu veröffentlichen, zumal sich die angewandte Methode sowohl von der Löhleschen wie von der von Karrer und Tyndall unterscheidet.

Im Photometerkopf eines Bankphotometers wurde unmittelbar vor dem Lummer-Brodhun-Würfel eine Blende angebracht, die aus der Mitte des Gesichtsfeldes einen horizontalen Streifen ausschnitt. Da das Gesichtsfeld ohne Blende eine Ellipse mit senkrechter großer Achse auf hellerem oder dunklerem Grunde darstellte, waren in dem von der Blende herausgeschnittenen Streifen zwei nahezu gerade Quergrenzen sichtbar, die den mittleren Teil von den beiden äußeren trennten. (Vgl. Fig. 1.) Es wurden nun zwei

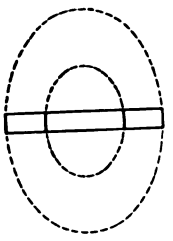


Fig. 1. Anordnung der Blende am Lummer-Brodhun-Würfel.

beliebige hinreichend gleichfarbige Lichtquellen eingeschraubt. Bei Einstellung auf Gleichheit erschien der Streifen gleichmäßig hell. Bei Verschiebung des Photometerkopfes nach rechts oder links, wobei die eine Lichtquelle in konstanter Entfernung mitverschoben wurde, erschien der mittlere Teil heller bzw. dunkler als die gleichbleibenden äußeren Teile. Es wurde nun immer nur soweit verschoben, bis die Grenzlinien eben sichtbar wurden. Der Helligkeitsunterschied, der dann zwischen beiden Feldern herrschte, stellte die Unterschiedsschwelle des Auges für die betreffende Absoluthelligkeit dar. Dieser Helligkeitsunterschied wurde aus dem Abstand der beiden Stellungen berechnet, in denen die Grenzlinie rechts und links von der Gleichheitsstellung eben sichtbar wurde.

Derartige Messungen wurden nun für eine Reihe von Blenden verschiedener Spaltbreite ausgeführt. Tabelle I gibt die Größen der Blenden

Tabelle I.

Blende	Breite	Sehwinkel
1	0,3 mm	7′
2	0,5	11′
3	1	21′
4	2	43′
ohne Blende		ca. 2°

und daraus berechnet die Sehwinkel, unter denen die Streifenbreiten (also die Längen der Grenzlinien) mit Berücksichtigung der Optik des Photometerfernrohres erschienen. In der letzten Zeile ist der Sehwinkel des großen Durchmessers der Ellipse, wie er ohne Blende erschien, auf Grund einer Schätzung angegeben.

Um sicher zu stellen, daß die absolute Helligkeit, wie es das Fechnersche Gesetz verlangt, ohne Einfluß ist, wurde dieselbe Meßreihe bei drei verschiedenen Absoluthelligkeiten, die sich verhielten wie 1 : 2,02 : 4,75 ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II und in den drei Kurven Fig. 2 dargestellt. Als Abszisse ist der

Tabelle II.

	Helligkeit = 1	2,02	4,75
Blende 1	25,0	24,0	25,0
2	10,1	11,0	11,3
3	6,1	5,7	6,3
4	4,7	3,9	3,7
Ohne Blende	3,1	2,3	2,5

Sehwinkel, als Ordinate der relative Helligkeitsunterschied in Proz., der eben noch erkennbar ist, eingezeichnet. Man sieht, daß die drei Kurven für die verschiedenen Absoluthelligkeiten innerhalb der Fehlergrenzen zusammenfallen, daß also das Fechnersche Gesetz auch für kleine Sehwinkel in dem betrachteten Gebiet

1) Zeitschr. f. techn. Phys. **2**, 245, 1921; Zeitschr. f. Beleuchtungswesen **25**, 17, 1919.
2) Scient. Pap. Bur. Stand. Washington 1920.
3) Zeitschr. f. Phys. **48**, 80, 1928.

Digitized by Google

Gültigkeit hat. Hierin weichen die Ergebnisse von denen von Karrer und Tyndall ab, die mit abnehmender Helligkeit, besonders bei dem einen der beiden Beobachter, eine merkliche Zunahme der Unterschiedsschwelle feststellen. Allerdings wurden dort die Versuche auch bis zu wesentlich kleineren Helligkeiten durchgeführt

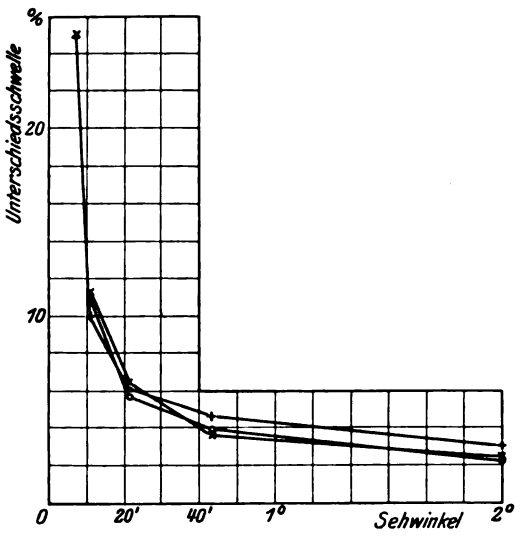


Fig. 2. Prozentuale Unterschiedsschwelle in Abhängigkeit vom Sehwinkel für verschiedene Flächenhelligkeiten.

als bei mir. Die von Karrer und Tyndall gefundenen Unterschiede der Kurven, je nach dem, ob man beim eben Sichtbarwerden oder bei eben verschwindender Grenzlinie beobachtet, werden dagegen qualitativ durch meine Versuche bestätigt, obwohl darüber keine genaueren Aufzeichnungen gemacht wurden.

Berlin, Osramgesellschaft Fabrik A, Versuchslaboratorium.

(Eingegangen 18. Dezember 1928.)

Der Energieumsatz divergenter Ströme.

Von H. Lorenz.

1. Während in einer Düse bei konvergenter Strömung der Umsatz von Druck- in Bewegungsenergie fast verlustlos vonstatten geht, treten bei der umgekehrten divergenten Strömung erfahrungsgemäß so erhebliche Verluste auf, daß ein grundsätzlich anderer Bewegungszustand vorliegen muß. Den Schlüssel für das Verständnis bildet die Tatsache des Haftens der strömenden Flüssigkeit an der festen Begrenzungswand unabhängig von der Bewegungsrichtung. Daher folgt in unmittelbarer Nachbarschaft der Begrenzung der Strom stets dem Druckgefälle, was bei der Verengung ohnehin für die Gesamtbewegung zutrifft. Bei der Erweiterung dagegen bedingt das der Gesamtbewegung entgegengerichtete Druckgefälle einen Rückstrom am Rande und damit die Bildung einer Wirbelschicht, deren Wucht nicht nur nicht für den Umsatz in Druckenergie zur Verfügung steht, sondern vom Gesamtstrom erst geweckt und aufrecht erhalten werden muß. Diese Wirbelschicht hat nichts mit der in beiden turbulenten Bewegungsfällen auftretenden Prandtlschen Grenzschicht zu tun, die mit einer gegen jene fast verschwindenden Dicke und Wucht nur den Übergang von der Haftung zur endlichen Stromgeschwindigkeit vermittelt. Der Energieaufwand zur Erhaltung der Grenzschicht stimmt mit dem bekannten Turbulenzverlust überein und wird ebenso wie derjenige des Rückstroms vom Gesamtstrom bestritten. Auf der verschiedenen Größenordnung der beiden Schichten, von denen die des Rückstroms nur für die divergente Strömung in Frage kommt, beruht demnach der erhebliche Unterschied des Energieumsatzes derselben gegen die konvergente Bewegung.

2. Für die rechnerische Behandlung der Stromerweiterung wollen wir von der turbulenten Grenzschicht vorläufig absehen und der Einfachheit halber im Randwirbel eine lineare Geschwindigkeitsverteilung über die Schichtdicke h ansetzen, woraus sich nach Fig. 1 nahezu hyperbolische Stromlinien ergeben. Ist dann $\pm v$ der Höchstwert der Geschwindigkeit im Querschnitte mit dem Halbmesser r, so erhalten wir bei gleichförmiger Verteilung von v über den Kernstrom vom Halbmasser $r-h$ die mittlere Stromgeschwindigkeit w aus

$$w \cdot r^2 = v\,(r-h)^2 \qquad (1)$$

oder unter Vernachlässigung von h^2/r^2,

$$w = v\left(1 - 2\frac{h}{r}\right). \qquad (1a)$$

Wegen der linearen Verteilung im Randwirbel ist dessen mittleres Geschwindigkeitsquadrat $v^2/3$ oder bezogen auf die Einheit des Gesamtquerschnittes sowie mit Rücksicht auf (1a) durch Vernachlässigung von h^2/r^2

$$\frac{v^2}{3}\cdot\frac{2\pi\cdot r\cdot h}{\pi r^2} = \frac{2}{3}v^2\cdot\frac{h}{r} \approx \frac{2}{3}w^2\cdot\frac{h}{r}. \qquad (1b)$$

Andrerseits kommt für den Energieumsatz wegen der dauernden Mischung des Kern- und Rückstromes nicht die absolute Strömungswucht be-

Digitized by Google

zogen auf die Querschnittseinheit des Gesamtstromes

$$\frac{v^2}{2r^2}\left[(r-h)^2+\frac{2}{3}rh\right]=\frac{v^2}{2}\left(1-\frac{4}{3}\frac{h}{r}\right)$$
$$=\frac{w^2}{2}\left(1+\frac{8}{3}\cdot\frac{h}{r}\right),$$

sondern nur die der mit w übereinstimmenden Mischgeschwindigkeit, also $w^2/2$ in Frage, auf

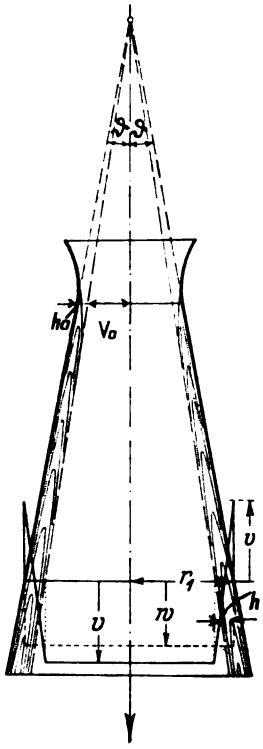


Fig. 1.

deren Kosten auch noch die Änderung der Randwirbelwucht (1b) geht. Wir erhalten daher mit einem durch p_0, w_0, r_0, h_0 gekennzeichneten Anfangszustand sowie mit dem Raumgewicht γ und der Erdbeschleunigung g die Energieformel

$$\int_{p_0}^{p}\frac{dp}{\gamma}=\frac{w_0^2-w^2}{2g}-\frac{1}{3g}\left(w_0^2\frac{h_0}{r_0}-w^2\cdot\frac{h}{r}\right). \quad (2)$$

Setzen wir nun voraus, daß die Bahnen der einzelnen Flüssigkeitsteile im Kernstrom strahlenförmig von der Kegelspitze des rein konischen Rohres von halbem Öffnungswinkel ϑ verlaufen, so besteht die einfache Beziehung

$$\frac{h_0}{r_0}=\frac{h}{r}=f(\vartheta). \quad (3)$$

Diese Gleichung erfüllt außerdem die Bedingung der mechanischen Ähnlichkeit, da die Einzelglieder in (2) Längen darstellen, deren Verhältnis unabhängig sein muß von dem gewählten Intervall.

Wir dürfen an Stelle von (2) schreiben

$$\int_{p_0}^{p}\frac{dp}{\gamma}=\frac{w_0^2-w^2}{2g}\cdot\left(1-\frac{2}{3}\cdot\frac{h}{r}\right), \quad (2a)$$

worin der für die ganze Rohrlänge beständige[1]) Klammerausdruck den Wirkungsgrad des reibungsfreien Energieumsatzes bedeutet. Die (Gl. 3) setzt streng genommen voraus, daß das Verhältnis $h:r$ schon zu Beginn der erweiterten Strömung, also auch im engsten Querschnitte besteht. Dort aber tritt die von einem Druckbehälter kommende Flüssigkeit vermöge der vorausgegangenen Rohrverengung sicher ohne Rückstrom ein, der sich erst mit der zugehörigen Wirbelschicht von da an allerdings sehr schnell ausbildet. Man kann nun diesen Vorgang als einen hydraulischen Stoß auffassen, dessen Energieaufwand dem Quadrate

$$(w-v)^2=4v^2\cdot\frac{h^2}{r^2} \quad (4)$$

verhältnisgleich ist und mit $h^2:r^2$, wie oben vernachlässigt werden darf, womit die Ausdehnung des Gültigkeitsbereiches von (Gl. 2a) über die gesamte Strömung gerechtfertigt ist.

3. Zur Bestimmung der Dicke der Wirbelschicht, bzw. des Verhältnisses $h:r$ als Funktion von ϑ gehen wir davon aus, daß der Rückstrom am Rande durch Mischung insofern den Gesamtstrom beeinflußt, daß r die Radialkomponente der Geschwindigkeit mit dem Mittelwert

$$w_r=\frac{1}{r_1^2}\int_0^{r_1}2\cdot v\cdot\operatorname{tg}\vartheta\cdot r\cdot dr$$
$$=\frac{2v}{z\cdot r_1^2}\int_0^{r_1}r^2\,dr=\frac{2}{3}\cdot v\cdot\operatorname{tg}\vartheta_1 \quad (5)$$

vernichtet und den Gesamtstrom zur Wiederherstellung zwingt. Dadurch wird ein Gesamtverlust an Bewegungsgröße der Masseeinheit in der Zeiteinheit vom Betrage

$$\frac{2}{3}\cdot v\cdot\operatorname{tg}\vartheta_1\cdot\frac{dm}{dt}=\frac{2}{3}\pi\cdot r_1^2\cdot\gamma\cdot\frac{v^2}{g}\cdot\operatorname{tg}\vartheta_1 \quad (5a)$$

bedingt. Dividieren wir diese durch den Stromquerschnitt $\pi\cdot r_1^2$ und γ, so erhalten wir einen Druckverlust, bzw. Verlust an Strömungswucht,

1) Diese Folgerung wird durch die weiter unten angeführten Versuche von Francis an stückweise verlängerten konischen Rohren ausdrücklich bestätigt.

Digitized by Google

der an jedem Querschnitte nur noch

$$\frac{1}{2g}\left(w^2 - \frac{4}{3}\cdot v^2 \cdot \operatorname{tg}\vartheta_1\right) \approx \frac{w^2}{2g}\left(1 - \frac{4}{3}\operatorname{tg}\vartheta_1\right)$$

für den Energieumsatz übrig läßt. Damit aber folgt an Stelle von (2a)

$$\int_{p_0}^{p} \frac{dp}{\gamma} = \frac{w_0^2 - w^2}{2g}\left(1 - \frac{4}{3}\operatorname{tg}\vartheta_1\right) \qquad (2b)$$

und durch Vergleich mit (2a) auch die Dicke der Randwirbelschicht zu

$$h = 2 \cdot r \cdot \operatorname{tg}\vartheta_1, \qquad (6)$$

wonach die Aufzeichnung der in der Fig. 1 angedeuteten hyperbolischen Stromlinienverläufe ohne weiteres möglich ist.

4. Die bisher nicht berücksichtigte turbulente Wandreibung führt mit einer Rauhigkeitsziffer λ sowie mit der Kontinuitätsformel $w r_1^2 = w_0 \cdot r_0^2$ auf einen Verlust

$$\int_{z_0}^{z} \frac{\lambda}{r}\cdot\frac{w^2}{2g}\cdot dz = \frac{\lambda}{2g\cdot\operatorname{tg}\vartheta_1}\cdot\int_{r_0}^{r}\frac{w^2}{r}\,dr = \frac{\lambda}{4\operatorname{tg}\vartheta_1}\cdot\frac{w_0^2 - w^2}{2g}, \qquad (7)$$

der von der rechten Seite der Formeln (2a) und (2b) abzuziehen ist. Damit geht diese über in

$$\int_{p_0}^{p} \frac{dp}{\gamma} = \frac{w_0^2 - w^2}{2g}\left(1 - \frac{\lambda}{4\operatorname{tg}\vartheta_1} - \frac{4}{3}\operatorname{tg}\vartheta_1\right), \qquad (8)$$

wonach die turbulente Reibung ebenfalls der Ähnlichkeitsbedingung genügt. Der Gesamtwirkungsgrad der Stromerweiterung ist danach

$$\eta = 1 - \frac{\lambda}{4\operatorname{tg}\vartheta_1} - \frac{4}{3}\operatorname{tg}\vartheta_1 \qquad (9)$$

und hat einen Höchstwert

$$\eta_0 = 2\sqrt{\frac{\lambda}{3}} \quad \text{für} \quad \operatorname{tg}\vartheta_0 = \frac{1}{4}\sqrt{3\lambda}. \qquad (9a)$$

Im Gegensatz hierzu gilt für die Stromverengung in einer Düse unter Wegfall des Rückstromes

$$\eta' = 1 - \frac{\lambda}{4\operatorname{tg}\vartheta_1}. \qquad (9b)$$

Für kleinere Öffnungswinkel überwiegt der Einfluß der turbulenten Rohrreibung, für größere dagegen derjenige der Rohrerweiterung auf den Energieumsatz. So erhält man für $\lambda = 0{,}01$ entsprechend glatter Wand die ausgezeichneten Werte

$$\vartheta_1 = 2{,}5^0; \quad \eta = 0{,}885$$

und für

ϑ_1	1^0	2^0	$2{,}5^0$	4^0	6^0	8^0	10^0
$\operatorname{tg}\vartheta_1$ . . .	0,017	0,035	0,044	0,070	0,105	0,141	0,176
$h:r$ . . .	0,034	0,070	0,088	0,140	0,210	0,282	0,352
$\lambda:4\operatorname{tg}\vartheta_1$.	0,147	0,071	0,057	0,036	0,024	0,018	0,014
$^4/_3\operatorname{tg}\vartheta_1$.	0,023	0,047	0,057	0,093	0,140	0,188	0,233
η	0,830	0,882	0,885	0,872	0,836	0,794	0,753
η'	0,863	0,929	0,943	0,964	0,976	0,982	0,986

Diese Zahlen liegen durchaus im Bereiche der zahlreichen unter sich übrigens stark abweichenden Meßergebnisse[1]) und werden insbesondere für höhere Werte von ϑ_1 durch die Erfahrung der außerordentlich verschiedenen Wirkungsgrade der Stromerweiterung und -verengung bestätigt.

5. Haben wir es mit einer gekrümmten Meridianlinie als Rohrwand zu tun, so ist mit deren Neigungswinkel ϑ gegen die Achse auch der Wirkungsgrad längs der Achse veränderlich. In diesem Falle benutzen wir an Stelle der (Gl. 8) die Differentialgleichung

$$\frac{dp}{\gamma} + \frac{w\,dw}{g}\left(1 - \frac{\lambda}{4\operatorname{tg}\vartheta} - \frac{4}{3}\operatorname{tg}\vartheta\right) = 0,$$

oder mit $dr = dz \cdot \operatorname{tg}\vartheta$

$$\frac{dp}{\gamma} + \frac{w\,dw}{g}\left(1 - \frac{\lambda}{4}\frac{dz}{dr} - \frac{4}{3}\frac{dr}{dz}\right) = 0. \qquad (10)$$

Daraus wird mit der Kontinuitätsgleichung $w \cdot r^2 = w_0 \cdot r_0^2$; $r^2\,dw = -w_0 r_0^2\,dr$

$$\frac{dp}{\gamma} + \frac{w\,dw}{g} = -\frac{w_0^2 r_0^4}{r^5}\left(\frac{\lambda}{4}\cdot\frac{dz}{dr} + \frac{4}{3}\frac{dr}{dz}\right)dr \qquad (10a)$$

1) Andres, „Versuche über die Umsetzung von Wassergeschwindigkeit in Druck", Forschungsheft des V. D. I. **76**, 1909. Diese Arbeit enthält neben eigenen Versuchen auch die Ergebnisse über Versuche von Fliegner (Zivil-Ingenieur 1875), Francis („Lowell hydraulic experiments", New York 1883) und Bänninger (Zeitschr. d. ges. Tubinenwesens, 1906); Gibson, „On the Flow of water through pipes and passages", Proc. Roy. Soc. Series A, Vol. LXXXIII, 1910, S. 336; Hochschild, „Versuche über die Strömungsvorgänge in erweiterten und verengten Kanälen", Forschungsheft **114**, 1912; Kröner, Versuche von Strömungen in stark erweiterten Kanälen", Forschungsheft **222**, 1919; Riffart, „Versuche mit Verdichtungsdüsen", Diss. von d. T. H., München 1922. Diese Arbeit berichtet u. a. über die Druckverteilung über den Querschnitt, die durch Pitot-Rohre gewonnen wurde. In der Nähe des Randes ergaben sich dabei infolge der vom Verfasser nicht erkannten Rückströmung scheinbare Unterdrücke, die natürlich die Ergebnisse beeinträchtigen.

Digitized by Google

und nach Integration

$$\int_{p_0}^{p}\frac{dp}{\gamma}=\frac{w_0^2-w^2}{2g} - \frac{w_0^2 r_0^4}{g}\int_{r_0}^{r_1}\left(\frac{\lambda}{4}\cdot\frac{dz}{dr}+\frac{4}{3}\frac{dr}{dz}\right)\frac{dr}{r^5}, \tag{10b}$$

mit dem Wirkungsgrad

$$\eta=\frac{2g}{w_0^2-w^2}\int_{p_0}^{p}\frac{dp}{\gamma} = 1-\frac{2r_0^4 r_1^4}{r_1^4-r_0^4}\int_{r_0}^{r_1}\left(\frac{\lambda}{4}\frac{dz}{dr}+\frac{4}{3}\frac{dr}{dz}\right)\frac{dr}{r^5}. \tag{11}$$

Benutzen wir z. B. die von Prášil für Turbinensaugrohre vorgeschlagene Meridiankurve Fig. 2.

$$r^2 z=r_0^2 z_0;\quad \frac{dz}{dr}=-\frac{2r_0^2 z_0}{r^3} \tag{12}$$

die sich asymptotisch der r-Achse nähert, so wird

$$\eta=1-\frac{r_1^4}{r_1^4-r_0^4}\left[\frac{\lambda}{7}\frac{z_0}{r_0}\left(1-\frac{r_0^7}{r_1^7}\right)+\frac{4}{3}\frac{r_0}{z_0}\left(1-\frac{r_0}{r_1}\right)\right]. \tag{11a}$$

Dieser Ausdruck hat ebenso wie (8) für jedes Halbmesserverhältnis $r_0 : r_1$ einen Höchstwert, nämlich

$$\eta_0=1-\frac{2}{1-\left(\frac{r_0}{r_1}\right)^4}\sqrt{\frac{4}{3}\cdot\frac{\lambda}{7}\left(1-\frac{r_0}{r_1}\right)\left(1-\left(\frac{r_0}{r_1}\right)^7\right)} \tag{13}$$

mit

$$\frac{z_0}{r_0}=\sqrt{\frac{4}{3}\cdot\frac{7}{\lambda}\cdot\frac{1-\frac{r_0}{r_1}}{1-\left(\frac{r_0}{r_1}\right)^7}}. \tag{13a}$$

Andererseits ergibt sich der Wirkungsgrad einer nach (12) gestalteten Düse für die Umwandlung

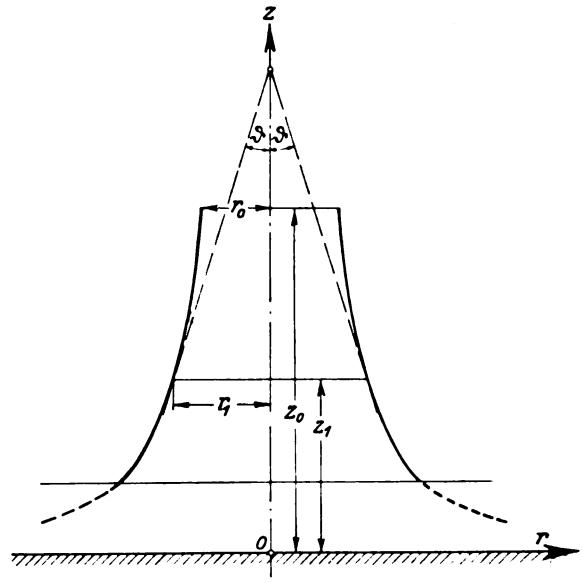


Fig. 2.

von Druck in Strömungswucht durch Weglassung der zweiten Glieder der Klammer in (11a) zu

$$\eta'=1-\frac{\lambda}{7}\cdot\frac{z_0}{r_0}\cdot\frac{1-\left(\frac{r_0}{r_1}\right)^7}{1-\left(\frac{r_0}{r_1}\right)^4}. \tag{11b}$$

Damit erhalten wir die folgenden Werte für η

Mit $\lambda = 0{,}01$ und	$\frac{z_0}{z_1}=$	1	2	3	4	5
für $\frac{r_0^2}{r^2}=\frac{1}{2}$; $\frac{r_0}{r}=0{,}707$	$\eta=$	0,473	0,735	0,821	0,863	0,881
$\frac{r_0^2}{r^2}=\frac{1}{3}$; $\frac{r_0}{r}=0{,}578$	$\eta=$	0,363	0,679	0,794	0,836	0,866
$\frac{r_0^2}{r^2}=\frac{1}{4}$; $\frac{r_0}{r}=0{,}500$	$\eta=$	0,287	0,641	0,759	0,817	0,831

die ersichtlich mit wachsendem $z_0 : z_1$ ansteigen bis zu Höchstwerten nach (13) und (13a), denen aber wegen der zugehörigen Werte von $z_0 : z_1 \approx 50$ keine praktische Bedeutung mehr zukommt. Die den Tabellenwerten entsprechenden Wirkungsgrade (11b) der verengten Düse liegen alle zwischen $\eta' = 0{,}98$ bis 0,99, womit nur der günstige Einfluß gut abgerundeter Ausflußmündungen bestätigt wird. Umgekehrt lassen die schlechten Werte von η für die Stromerweiterung bei niederen Werten von $z_0 : z_1$ auf eine starke Randwirbelschicht schließen, die auch schon an Glasmodellen beobachtet worden ist.

(Eingegangen 22. Dezember 1928.)

Digitized by Google

Der Einfluß des Wärmeübergangs auf die Glimmentladung.

Von Joh. Schmekel.

In einer Untersuchung über die Stromdichte an der Kugelkathode der Glimmentladung[1]) wurde festgestellt, daß die sog. Holmschen Ähnlichkeitssätze nicht erfüllt waren. Die Erklärung für diese Tatsache wurde dadurch versucht, daß die hohe Kathodentemperatur eine Änderung der Gasdichte und damit der zu vergleichenden Werte herbeigeführt hätte. Trotzdem nun bei verschiedenen Kathodenradien die Stromdichte bei normalem Kathodenfall stark variierte, wurden die Kathodentemperaturen als gleich gemessen. Daraus wurde auf eine gleiche Gastemperatur und damit auf gleiche Gasdichte geschlossen, wodurch eine Korrektion kaum in Frage kam. Dieser Schluß ist jedoch durchaus nicht berechtigt, wie kurz gezeigt werden soll.

Die kugelförmige Kathode einer Glimmentladung befindet sich in der Mitte eines großen kugeligen Entladungsgefäßes. Wir sehen das Problem als eindimensional an, und suchen eine Lösung der Wärmeleitungsgleichung, die den Bedingungen genügt, daß an der Stelle $x = 0$ die Wärmemenge α pro Flächen-, Zeit- und Temperatureinheit von der Kathodenoberfläche an das umgebende Gas übergeht und in großer Entfernung von der Kathode die Temperatur konstant bleibt. Die Lösung dieses Problems finden wir z. B. in Riemann-Weber

$$u = C \cdot \Theta\left(\frac{x}{2a\sqrt{t}}\right) + C e^{\frac{a^2\alpha^2}{k^2}\cdot t + \frac{\alpha}{k}x}\left[1 - \Theta\left(\frac{x}{2a\sqrt{t}} + \frac{a\cdot\alpha}{k}\cdot\sqrt{t}\right)\right]. \quad (1)$$

u = Temperatur; x = Längenkoordinate, deren o-Punkt in der Kugeloberfläche liegt. a^2 = Temperaturleitfähigkeit, α = Wärmeübergangszahl, k = Wärmeleitfähigkeit, t = Zeit.

Wir beschränken uns der Einfachheit wegen auf den stationären Fall und die der Kathode eng anliegende Gasschicht. Dadurch wird (1) zu

$$u = \frac{k \cdot C}{a \cdot \alpha \cdot \sqrt{\pi t}} \quad (2)$$

Durch die Beschränkung gewinnen wir den Vorteil, die Korrektion an den Ähnlichkeitssätzen ganz wie diese selbst in Form einer einfachen Proportionalitätsbetrachtung durchführen zu können. Über die Größe α finden sich einige Arbeiten von Langmuir[1]), der im Rahmen seiner Theorie speziell die Wärmeübergangszahl an Kugeln berechnet hat. Diese ist

$$\alpha = \frac{\varphi(T_1 T_2)}{\frac{1}{r} - \frac{1}{b}}. \quad (3)$$

Hierbei ist $\varphi(T_1 T_2)$ nur eine Funktion der beiden Randtemperaturen, r der Kugelradius und b der Radius der Grenzschicht. Wir gewinnen nun sofort die gesuchte Abhängigkeit der Gastemperatur von dem Radius der Kathode durch Einsetzen in (2). Vergleicht man nun zwei Kathoden mit den Radien r_1, r_2 und bezeichnet Temperaturen und Gaskonstante auch mit diesen Indizes, so erhält man für das Verhältnis der beiden Gastemperaturen in der unmittelbaren Nähe der Kathode

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{k_1}{k_2}\frac{a_2}{a_1}\frac{r_2}{r_1}\cdot\frac{b - r_1}{b - r_2}. \quad (4)$$

Da wir den Gasdruck zunächst als hinreichend konstant ansehen können, ergibt sich für die Dichte

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \frac{p_1}{p_2}\frac{u_2}{u_1}. \quad (5)$$

Die Ähnlichkeitssätze sagen nun aus: Wählt man die zu vergleichenden Drucke umgekehrt proportional wie die Radien, so verhalten sich die Stromdichten wie die Quadrate der Drucke

$$\frac{j_1}{j_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^2, \quad (6)$$

wenn

$$\frac{r_2}{r_1} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right). \quad (7)$$

Nun folgt aus der ganzen Ableitung der Ähnlichkeitssätze, daß man eigentlich die Gasdichten mit den Stromdichten zu vergleichen hat. Wir müssen also, wie dies auch in der erwähnten Arbeit versucht wurde, die gemessenen Drucke auf die entsprechenden Gasdichten reduzieren. (6) und (5) ergibt dann $\frac{j_1}{j_2} = \left(\frac{\varrho_1}{\varrho_2}\right)^2 \cdot \left(\frac{u_1}{u_2}\right)^2$. Unter Benutzung von (4) wird dann (6) zu

$$\frac{j_1}{j_2} = \left(\frac{\varrho_1}{\varrho_2}\right)^2 \cdot \left[\frac{k_1 a_2 r_2 (b - r_1)}{k_2 a_1 r_1 (b - r_2)}\right]^2. \quad (8)$$

Da b ungefähr gleich dem Gefäßradius ist, so ist $(b - r_1)$, $(b - r_2)$ sehr wenig voneinander verschie-

1) R. Seeliger u. J. Schmekel, Ann. d. Phys. **78**, 249, 1924. vgl. auch R. Seeliger, Gasentladungen S. 142.

1) J. Langmuir, Phys. Rev. **34**, 401, 1912. Diss. Göttingen 1906. vgl. auch J. Schmekel, „Wärmeübertragung" in Handbuch d. phys., techn. Mechanik v. Auerbach-Hort **5**, 481.

Digitized by Google

den. Für die erste Näherung kann man weiterhin die Materialkonstanten als gleich ansehen. Dann ist

$$\frac{j_1}{j_2} = \left(\frac{\varrho_1}{\varrho_2}\right)^2 \cdot \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2, \qquad (9)$$

d. h. die Stromdichte ist proportional dem Quadrat der Gasdichte und umgekehrt proportional dem Quadrat des Krümmungsradius. Für kleiner werdenden Radius muß also die Stromdichte abnehmen (vgl. Fig. 6 der Arbeit v. R. Seeliger u. J. Schmekel). Daß diese Formel sich nicht in eine für die Ebene gültige überführen läßt, liegt an der Ungenauigkeit der Rechnung und der Ähnlichkeitssätze.

Auf Grund des so eingeführten Wärmeübergangs kann man noch plausibel machen, daß die Temperatur der Kathode die gleiche ist, trotzdem bei normalem Kathodenfall und gleichem Druck die Stromdichte für kleineren Radius stark ansteigt. Da wir den gesamten Kathodenfall und den Druck konstant halten, die Dichte sich aber nach obigem ändert, kann natürlich bei größerer Dichte wegen der häufigeren Zusammenstöße nur ein geringerer Teil der Kathodenfallenergie für die Wärmeerzeugung an der Kathode vorhanden sein. Der nutzbare Teil des Kathodenfalls kann nach der Formel[1]) berechnet werden

$$E = \frac{\lambda E e}{\sqrt{2k}} \cdot \frac{e^{2\sqrt{2k}\frac{x}{\lambda}} - 1}{e^{2\sqrt{2k}\frac{x}{\lambda}} + 1}.$$

Es bedeutet λ = mittl. freie Weglänge, E = Feldstärke, e = Elementarladung, k = Beweglichkeit. Zum mindesten unter gewissen Bedingungen wird in erster Annäherung die Energie der mittl. freien Weglänge proportional sein. Damit ist eine Proportionalität des nutzbaren Falles E mit $\varrho \sim \frac{p}{u}$ gegeben. Da nun u in erster Näherung bei gleicher Kathodentemperatur mit r umgekehrt proportional ist, so ist $E \sim p \cdot r$, so daß $j \cdot E \sim \frac{p^3}{r}$ wird. Also ist $\frac{j_1 E_1}{j_2 E_2} \sim \frac{p_1^3 r_2}{p_2^3 r_1}$. Mit (7) wird dies zu $\frac{j_1 E_1}{j_2 E_2} \sim \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^4$, d. h. die pro Flächeneinheit zugeführte Energie ist unabhängig vom Kugelradius. Der Bereich der Versuche ist vielleicht nicht weit genug, um die Formel zu prüfen, andererseits ist aber auch die Ableitung zu wenig exakt, um eine bessere Übereinstimmung zu zeigen. Dies Ergebnis der gleichen Kathodentemperaturen mit dieser Erklärung würde gegen die oft vertretene Auffassung von Gastemperaturen sprechen, die über denen der Kathode liegen.

1) Vgl. R. Seeliger, Gasentladungen, S. 26.

In vielen Punkten ist dieses Ergebnis noch ergänzungsbedürftig. Abgesehen von der durch Stoß im Gas produzierten Wärme würde eine vollständige Rechnung von der Lösung (1) ausgehen müssen. Hierdurch bekommen wir das Verhältnis von Dunkelraumdicke zu Radius in die Rechnung hinein, das nach den Messungen eine Rolle spielt. Da nun für die Ausbildung des Kathodenfalls resp. der Stromdichte das ganze Fallgebiet bis in den Glimmsaum in Frage kommt, muß man mit einer mittl. Gasdichte für dieses Gebiet rechnen. Diese beruht auf einem Mittelwert der Temperaturen. Eine rechnerische Durchführung dieser Erweiterung sei einer späteren Veröffentlichung vorbehalten. Man wird aus der Energieberechnung an verschieden großen Kugeln zu einer exakten Erfassung der Verhältnisse kommen, die zur Bildung des normalen Kathodenfalls führen.

Nicht in demselben Maße sind für diese Rechnungen Zylinderelektroden geeignet, da sich hier der Wärmeübergang nur logarithmisch mit dem Radius ändert. Hier sowohl, wie bei Platten ist der Wärmeübergang bisher nicht berücksichtigt.

Greifswald, Dezember 1928.

(Eingegangen 28. Dezember 1928.)

Ableitung der Einsteinschen Formeln für die Brownsche Bewegung aus Impulsen der Molekülstöße.

Von V. Pospíšil.

Die mathematische Methode, welcher sich Einstein in seinen späteren Abhandlungen[1]) bedient, erlaubt in Verbindung mit dem Prinzipe der Superposition der Bewegungen eine anschauliche, kurze und übersichtliche Ableitung seiner Formeln für die Brownsche Bewegung[2]), so daß sich dieselbe für didaktische Zwecke gut eignen kann.

1. Formel für Translationsbewegung.

Eine Kugelpartikel von der Masse m und Halbmesser r sei in einem Gas- oder Flüssigkeitsmittel von der Temperatur T und Viskosität ζ suspendiert. Die Zeit t, für welche wir die Verschiebung suchen, teilen wir in eine sehr

1) Ann. d. Phys. **33**, 1105, 1910. Physik. Zeitschr. **18**, 121, 1917.

2) Die Ableitung wurde gegeben von Einstein, Smoluchowski, Langevin, Fletcher, Mme. de Haas-Lorentz, (Brownsche Bewegung, dortselbst auch die Literatur) und von Kar und Gosh, Physik. Zeitschr. **29**, 143, 1928.

Digitized by Google

große[1]) Zahl n gleicher Intervalle $\tau_1, \tau_2 \ldots \tau_n$. Zur Zeit $t = 0$ sei die Partikel ruhend. In dem ersten, sehr kurzen Intervalle τ_1 erfährt die Partikel durch einen oder einige Molekülstöße einen Impuls, dessen x-Komponente p_1 sei. Die daraus stammende Anfangsgeschwindigkeit ist $u_1 = p_1/m$.

Bezeichnen wir den Ausdruck $6\pi\zeta r$ aus dem Stokesschen Widerstandsgesetze mit K. Die Bewegungsgleichung lautet

$$m\frac{du}{dt} = -Ku. \tag{1}$$

Daraus für die Geschwindigkeit u in beliebiger Zeit t

$$u = u_1 e^{-\frac{K}{m}t},$$

und für die Bahn (partielle Verschiebung) δ_1, welche die Partikel bis zur völligen Erschöpfung ihrer Bewegungsgröße zurücklegt

$$\delta_1 = u_1 \int_0^\infty e^{-\frac{K}{m}t} dt = \frac{p_1}{K}. \tag{2}$$

Zu der oberen Integrationsgrenze sei bemerkt, daß die Zeitunendlichkeit praktisch eine sehr kurze Zeitdauer von der Ordnung 10^{-5} bis 10^{-6} sec darstellt, denn der Ausdruck m/K ist für eine Mikronpartikel von der Ordnung 10^{-7} bis 10^{-8} sec.

Im zweiten Intervalle τ_2 bekommt die Partikel den Impuls p_2, dann $p_3 \ldots$ bis p_n. Jeder der Impulse hat zufälliges Vorzeichen und zufällige Größe. Für die davon stammenden Partialverschiebungen δ_i gelten analoge Gleichungen zu der zweiten. Die resultierende Verschiebung in der Zeit t ist also

$$\Delta_x = \pm\delta_1 \pm \delta_2 \pm \cdots \pm \delta_n. \tag{3}$$

Diese Gleichung setzen wir ins Quadrat. Rechts erhalten wir eine Summe der stets positiven Quadrate δ_i^2 und Produkte von der Form

$$\pm\delta_i 2(\pm\delta_{i+1} \pm \delta_{i+2} \pm \cdots \pm \delta_n).$$

Der wahrscheinliche Wert des Klammerausdruckes sei W. Nehmen wir also den Mittelwert aus einer genug großen Anzahl q ähnlicher Fälle, wobei auf die einzelnen Intervalle τ_i wieder der Größe und Vorzeichen nach zufällige δ_{ik} entfallen, so nähern sich die Mittelwerte $\overline{\delta_i^2}$ einer Größe, die für alle Intervalle denselben Wert hat, dagegen die Mittelwerte

$$\overline{\delta_i} = \frac{1}{q}(\pm\delta_{i_1} \pm \delta_{i_2} \pm \cdots \pm \delta_{i_q})$$

und somit auch die Produkte $\pm\overline{\delta_i} 2W$ werden verschwinden. Es ist also

$$\overline{\Delta_x^2} = \sum_1^n \overline{\delta_i^2} = n\overline{\delta_i^2} = n\frac{\overline{p_i^2}}{K^2}. \tag{4}$$

Das mittlere molekulare Impulsquadrat $\overline{p_i^2}$ bestimmen wir aus dem Äquipartitionsgesetze. Es sei U die x-Komponente der totalen Geschwindigkeit der Partikel, $P = mU$ ihre Bewegungsgröße, k die Boltzmannsche Konstante, so ist nach dem Äquipartitionsgesetze

$$\overline{P^2} = mkT. \tag{5}$$

Zu Anfang eines beliebigen Zeitintervalles τ_i hat die Partikel die Bewegungsgröße $P_i = mU_i$, welche sich in der Zeit τ um $KU_i\tau$ verkleinert und gleichzeitig ändert sie sich um den Molekularimpuls $\pm p_i$. Ihre Bewegungsgröße am Anfang des nächsten Intervalles ist also

$$P_{i+1} = P_i - KU_i\tau \pm p_i. \tag{6}$$

Setzen wir die Gleichung ins Quadrat und nehmen wieder den quadratischen Mittelwert. Nach 5 ist $\overline{P_{i+1}^2} = \overline{P_i^2}$. Die Glieder mit $\overline{p_i}$ verschwinden aus demselben Grunde wie oben. Das Glied mit τ^2, welches um mehrere Ordnungsstellen kleiner als die anderen ist, wird vernachlässigt. Es bleibt

$$\overline{p_i^2} = 2K\overline{P_iU_i}\tau. \tag{7}$$

Eingesetzt in 4 mit Berücksichtigung, daß $\overline{P_iU_i} = kT$, $n\tau = t$ ergibt die Einsteinsche Formel

$$\overline{\Delta_x^2} = \frac{kT}{3\pi\zeta r}t.$$

2. Formel für Rotationsbewegung.

Wenn wir die vorige Überlegung fast wörtlich mit denselben Gleichungen wiederholen, indem wir unter m das Trägheitsmoment der Partikel, unter p_i die Impulsmomente der Molekülstöße, unter P_i die totalen Drehimpulse der Partikel, und unter u_i ihre partiellen und unter U_i ihre totalen Winkelgeschwindigkeiten (alle Größen in bezug auf eine Achse, z z. B.) verstehen, und indem wir statt δ_i den partiellen Umdrehungswinkel φ_i und statt $\Delta_x \ldots \Phi_z$ schreiben, und schließlich für K den Wert $8\pi\zeta r^3$ (die Kraft, welche sich einer Einheitswinkelgeschwindigkeit widersetzt) substituieren, so erhalten wir die zweite Formel

$$\overline{\Phi_z^2} = \frac{kT}{4\pi\zeta r^3}t.$$

Prag, Phys. Institut der böhm. techn. Hochschule.

(Eingegangen 1. Dezember 1928.)

1) Etwa von der Ordnung der Stoßzahl, welche für gewöhnliche Partikeln 10^{15}—10^{19} pro sec beträgt.

Digitized by Google

Zerstreuung von Röntgenstrahlen an einzelnen Molekeln.

Von P. Debye, L. Bewilogua und F. Ehrhardt.

(Vorläufige Mitteilung.)

1. Schon vor längerer Zeit machte der eine von uns zusammen mit Scherrer Versuche über die Zerstreuung von Röntgenstrahlen durch Flüssigkeiten in der Hoffnung, Interferenzen zu erzeugen, welche sich als zurückführbar erweisen sollten auf die Zusammenwirkung der Elementarwellen, welche von den einzelnen Atomen des freien Moleküls stammen. Es hat sich gezeigt, daß die bei solchen Versuchen beobachtbaren Interferenzringe im wesentlichen erklärt werden können durch die Interferenz der von den verschiedenen Molekeln als Ganzes kommenden Komponenten der Streustrahlung. Eine saubere Abtrennung dieses Effektes etwa durch Rechnung auf theoretischem Wege ist unmöglich, weil eine genügend genaue Theorie der Interferenzwirkung der regellos und dicht gelagerten Molekeln nicht besteht und, wenn überhaupt möglich, jedenfalls sehr schwierig ist. Demzufolge war ein Resultat der gesuchten Art nur zu erreichen durch eine experimentelle Elimination der Molekülinterferenzen und dazu war der einzige Weg, die Abstände der Moleküle genügend zu vergrößern, d. h. die Zerstreuung an Gasen oder Dämpfen zu beobachten. Es konnte gezeigt werden, daß der zu eliminierende Effekt in diesem Falle nur mehr eine relative Intensität haben kann vor der Größenordnung: Verhältnis des von den Molekeln eingenommenen Volumens zum gesamten Gasvolumen[1]). Die durch dieses Verhältnis gekennzeichnete Zahl ist bei Gasen von 1 Atm. Druck so klein gegen 1 (etwa 10^{-3}), daß Versuche unter solchen Umständen Interferenzfiguren ergeben müssen, die praktisch nur den etwaigen innermolekularen Interferenzen zugeschrieben werden können. Im vergangenen Jahre wurde die nötige Einrichtung im Leipziger Institut aufgestellt und mit ihr Versuche ausgeführt. Über einige dieser Versuche, von denen wir glauben, daß sie einen Nachweis der gesuchten Interferenzerscheinung bedeuten, soll im Folgenden berichtet werden.

Betrachtet man, wie das bei der Deutung der Kristallinterferenzen mit Erfolg geschieht, jedes Atom als Zentrum einer Streustrahlung, so ist es klar, daß ein feststehendes Molekül dadurch, daß es ein Atomgerüst mit bestimmter räumlicher Anordnung der aufbauenden Atome darstellt, eine Intensitätsverteilung der Streustrahlung hervorbringen wird, die als Funktion des Winkels Θ zwischen Primär- und Sekundärstrahl betrachtet, im allgemeinen Maxima und Minima aufweisen wird. Die Lage der Maxima ist in bestimmter, leicht angebbarer Weise von der räumlichen Atomanordnung abhängig. Die ganze Interferenzfigur stellt also bei geeigneter Deutung ein Bild der Atomanordnung dar. Nun ist es aber im Gase nicht möglich, etwa alle Molekeln parallel zu orientieren, es fragt sich also, ob nicht dadurch, daß alle möglichen Orientierungen vorkommen, der ganze Interferenzeffekt vollkommen verwischt wird. Die Rechnung zeigt, daß die Befürchtung nicht zutrifft und selbst bei vollkommener Regellosigkeit jener Orientierung immer noch Maxima und Minima auftreten sollten[1]). Im Spezialfalle z. B., daß man es mit lauter gleichen, streuenden Atomen im Molekül zu tun hat, enthält die Formel für die Intensität I der Streustrahlung den für uns hier allein wesentlichen Faktor

$$\sum_i \sum_j \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}},$$

in welcher x_{ij} eine Abkürzung ist für den Ausdruck

$$x_{ij} = 4\pi \frac{l_{ij}}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2}$$

und λ die Wellenlänge, Θ den Winkel zwischen Sekundär- und Primärstrahl und l_{ij} den Abstand zweier Atome im Molekül bedeutet, die mit den Zahlen i und j numeriert wurden. Wir werden unter Weglassung aller anderen, weniger wesentlichen Faktoren einfach

$$I = \sum_i \sum_j \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}}$$

setzen. Was weggelassen wurde, ist dann ein Faktor, der nach allen Erfahrungen über die Streuung einzelner Atome nur verhältnismäßig langsam und, was hauptsächlich wesentlich ist, stetig abnehmend mit zunehmendem Winkel Θ variiert[2]).

Besteht beispielsweise das streuende Molekül aus vier gleichen Atomen an den Ecken eines regulären Tetraeders mit der Kantenlänge a, so wird

$$I = \sum_{i=1}^{i=4} \sum_{j=1}^{j=4} \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}} = 4\left[1 + 3\frac{\sin x}{x}\right]$$

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. **28**, 135, 1927.

1) P. Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809. 1915.

2) Dieses kann theoretisch auf Grund der wellenmechanischen Ladungsverteilung im Atom geschlossen werden, geht aber auch deutlich hervor aus den experimentellen Arbeiten von W. L. Bragg und seinen Schülern. Für das *Hg*-Atom wurde dieselbe Tatsache direkt nachgewiesen durch die Versuche von P. Scherrer und A. Stäger; Helv. Phys. Acta **1**, 518, 1928.

Digitized by Google

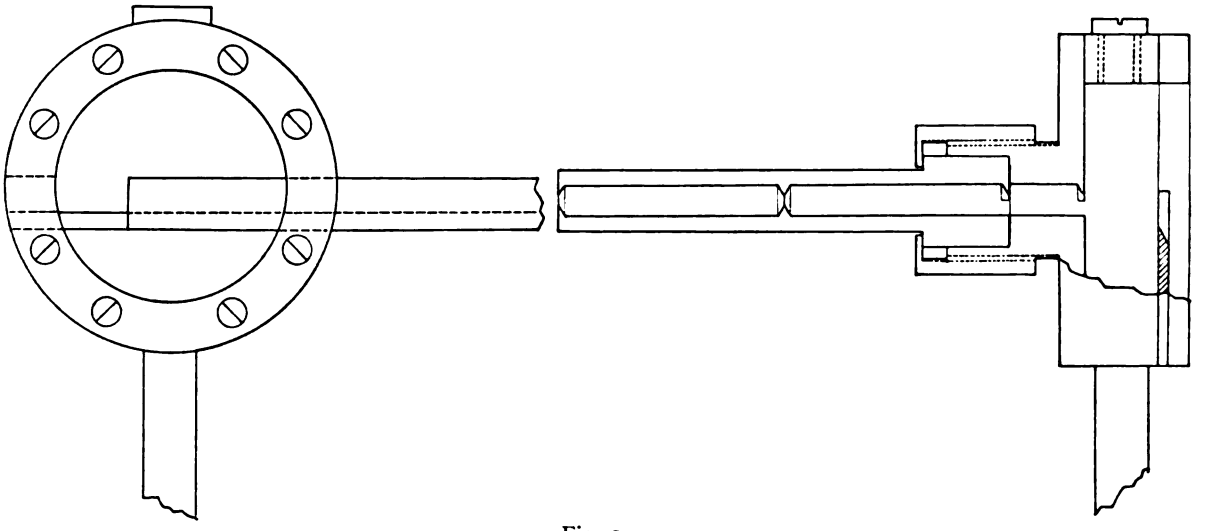


Fig. 1.

mit

$$x = 4\pi \frac{a}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2}.$$

Ein erstes Maximum von I liegt nahezu bei $x = 5\frac{\pi}{2}$, d. h. bei einem Winkel Θ_m, welcher sich aus der Formel

$$\sin \frac{\Theta_m}{2} = \frac{5}{8} \frac{\lambda}{a}$$

berechnet.

2. Die Versuche, über die hier berichtet wird, wurden ausgeführt mit folgender Anordnung. Durch ein geeignetes Blendensystem wird ein Röntgenstrahl von etwa 1 mm Durchmesser (an der vorletzten Blende gemessen) ausgeblendet, der in eine Zelle eintritt, welche mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt ist, und dieses auf einer Strecke von 2 cm Länge durchsetzt. Durch ein Messingstäbchen, das als Schieber ausgebildet ist, wird er dann absorbiert. Die Vorderwand der Zelle mit kreisförmigen Querschnitt ist zur Hälfte mit einer halbkreisförmigen Messingplatte bedeckt, deren oberer Teil aus dem eben genannten schmalen Schieber besteht. Die andere Hälfte ist verschlossen mit einer Aluminiumfolie von 0,01 mm Dicke. Die Hinterwand ist mit einer Heizspirale versehen. Die einzelnen Dimensionen können entnommen werden aus Fig. 1, auf Grund der Angabe, daß der innere Zellendurchmesser 3 cm ist. Die ganze Anordnung ist so getroffen, daß keine Sekundärstrahlung der vom Primärstrahl berührten Metallteile aus der Zelle durch die Aluminiumfolie hindurch austreten kann. Die vom Gas herrührende Streustrahlung wird nach Durchdringung der Folie in einigen Zentimeter Abstand auf einen photographischen Film aufgefangen, welcher sich in einer Kassette befindet, deren Vorderteil aus schwarzen Papier besteht und in welcher die Rückwand, auf der der Film aufliegt, ein flaches Gefäß bildet, das durch strömendes Wasser gekühlt wird. Wie weit es gelungen ist, die Streuung der Metallteile zu eliminieren, zeigt Fig. 2[1]), die Reproduktion einer 15stündigen Aufnahme, bei welcher die Kammer luftleer war und sich in einem luftleeren Raum befand. Als Strahlungsquelle diente ein Ionenrohr aus Metall nach Hadding mit Kupfer-Antikathode, das bei 40 kV.-Spannung mit 15 mA. betrieben wurde und dementsprechend 0,6 kW.-Leistung aufnahm. Eine in Betracht kommende Schwärzung der Platte ist nicht vorhanden. Nachdem durch diese Kontrollaufnahme die Zelle als geeignet befunden war, wurden Aufnahmen gemacht mit Luftfüllung. Fig. 3 ist die Reproduktion einer solchen Aufnahme, wie sie bei 20- bis 30stündiger Belichtung erhalten wird. Die Streuung ist vorhanden, aber der Abfall der Schwärzung nach größeren Winkeln hin ist gleichmäßig[2]). Betrachtet man ein Stickstoff-Molekül als aus zwei streuenden Zentren bestehend, so würde nach der früher angegebenen Formel die Intensität zu berechnen sein als

$$I = 2\left(1 + \frac{\sin x}{x}\right).$$

Ein verwaschener Ring wäre deshalb möglich. Nun sind aber einerseits die Atome für die Berechnung der Streuung nicht als punktförmig

1) Die Figuren 2—5 befinden sich auf Tafel II.

2) C. S. Barrett, Phys. Rev. **32**, 22, 1928, berichtet über Zerstreuungsmessungen an H_2, He, N_2, O_2, A und CO_2, bei denen ebenfalls keine Interferenzmaxima gefunden wurden.

Digitized by Google

anzusehen, außerdem ist noch eine gewisse Temperaturbewegung der Atome vorhanden. Dazu kommt, daß der Gasraum, in dem die Zerstreuung stattfindet, eine merkliche Ausdehnung hat. Die genannten Umstände wirken im Sinne einer Verwischung der theoretisch dargestellten Interferenzerscheinung. Die Formel ist also auf keinem Fall als wirkliche Darstellung des Intensitätsverlaufes zu interpretieren, sie kann nur einen Hinweis geben auf das, was man im Experiment suchen soll.

Viel aussichtsreicher schien uns das Experiment mit dem Molekül CCl_4. Nach den Ergebnissen der organischen Chemie liegen hier vier schwere Chloratome in den Ecken eines regulären Tetraeders, haben also konstante Abstände a voneinander. Außerdem ist die geringe Streuung des leichten Zentralatoms sicher praktisch gegen die Streuung der vier äußeren zu vernachlässigen. Die theoretische Intensitätsformel ist die weiter oben angegebene, das Glied, welches Maxima und Minima der Intensität herbeiführen kann, ist dreimal größer als bei zweiatomigen Molekeln.

Der Versuch wurde so ausgeführt, daß die Zelle dauernd in Verbindung stand mit einem Siedegefäß, das mit einem Rückflußkühler versehen war und in dem der Tetrachlorkohlenstoff fortgesetzt siedete. Der Siedepunkt der Flüssigkeit liegt bei 76,7° C; die Zelle wurde mit Hilfe der Heizspirale auf einer höheren Temperatur von etwa 85° C gehalten. Vor Beginn des Versuches wurde die Zelle durch Herausdrehen einer oben angebrachten Schraube geöffnet und so lange gewartet, bis die Luft mit dem ausströmenden Dampf entwichen war. Die früher erwähnte Kühlung des in einigen Zentimetern Abstand von der Vorderseite des Zelle befindlichen Filmes war in Tätigkeit, um eine Beschädigung der empfindlichen Schicht durch Hitze zu verhüten. In Fig. 4 ist eine Aufnahme der Streuung an CCl_4-Dampf reproduziert. Die Expositionszeit war 20 Stunden, der Abstand von der Vorderseite der Zelle bis zum Film 1,5 cm. Jetzt tritt ein deutlich erkennbarer Interferenzring auf. Fig. 5 zeigt eine mit einem Kochschen registrierenden Photometer aufgenommene Schwärzungskurve quer durch die Aufnahme. Obwohl eine Täuschung durch etwa in der Zelle auf die Wand kondensierte Flüssigkeit nicht nur wegen der über dem Siedepunkt gehaltenen Temperatur der Zelle, sondern auch deshalb unmöglich erscheint, weil die einzige Stelle, wo ein solches Kondensat im Primärstrahl liegen könnte, nach dem Film hin durch Messing abgeschirmt ist, wurden dennoch mehrere Kontrollversuche gemacht. Einmal wurde die Zelle dauernd auf 120° C statt auf 85° C gehalten. Das änderte an der Erscheinung nichts. Außerdem wurde bei einem anderen Versuch vor dem Aluminiumblech (außerhalb der Zelle) ein Gitter von Kupferdrähten angebracht, das dazu dienen sollte, mit aller Sicherheit für eine genügend hohe Temperatur der dünnen Aluminiumfolie zu sorgen. In dieser Aufnahme ist zwischen dem Schatten der Drähte der Ring wiederum deutlich zu erkennen.

3. Aus den angegebenen Versuchsresultaten glauben wir schließen zu dürfen, daß der beobachtete Interferenzring tatsächlich von den inneren Interferenzen im einzelnen CCl_4-Molekül herrührt. Um den Winkel, unter dem der Ring auftritt, etwas genauer zu bestimmen, wurde noch eine zweite Aufnahme mit vergrößertem Abstande Zelle—Film gemacht. Aus diesen Aufnahmen konnte auch entnommen werden, daß der Bereich, von dem die Streustrahlung ausgeht, innerhalb der Zelle im Dampfraum liegt. Für den Winkel, unter dem der Ring erscheint, wurde der Wert $\Theta_m = 34^0$ mit einem Fehler von etwa $\pm$ 10 Proz. gefunden. Setzt man diesen Wert in die eingangs erwähnte Formel

$$\sin \frac{\Theta_m}{2} = \frac{5}{8} \frac{\lambda}{a}$$

ein und setzt $\lambda = 1{,}54$ Å (K_α-Linie der Kupferstrahlung), so errechnet sich

$$a = 3{,}3 \text{ Å}.$$

Diese Zahl stellt nach unseren Überlegungen den Abstand zweier Chlor-Atome im CCl_4-Molekül dar, welcher hier mit Hilfe einer direkten interferometrischen Methode bestimmt ist. Zum Vergleiche sei erwähnt, daß Wasastjerna auf Grund seiner Überlegungen über den Raumbedarf der Atome im Kristall zum Werte 1,72 Å für den Radius des Cl-Ions kommt. Zwei solche Ionen würden also danach einen Abstand von 3,44 Å haben bei gegenseitiger Berührung.

Es ist noch von Interesse einen Vergleich anzustellen mit dem Resultat, welches man bei der Durchstrahlung von flüssigem Tetrachlorkohlenstoff erhält. Nach den Angaben von Wyckoff[1]) tritt in letzterem Falle bei Verwendung von Kupferstrahlung ein Ring auf unter einem Winkel $\Theta = 18^0$. Das von uns gefundene Maximum liegt bei $\Theta = 34^0$, hat also mit dem Flüssigkeitsring nichts zu tun. Neben dem Hauptmaximum ist aber bei der Flüssigkeit noch ein schwaches Nebenmaximum bei $\Theta = 31^0$ beobachtet worden. Es wäre nicht ausgeschlossen, daß dieses Nebenmaximum mit dem Dampfring identisch ist. Sollte diese Vermutung zutreffen, dann würden unsre Aufnahmen an Dampf den Nachweis für die alte Vermutung erbringen, daß

1) R. W. G. Wyckoff, The Structure of Crystals, New York 1924, 383, Amer. Journ. of Science **5**, 455, 1923.

Digitized by Google

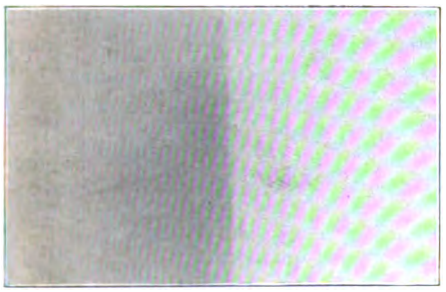


Fig. 2.

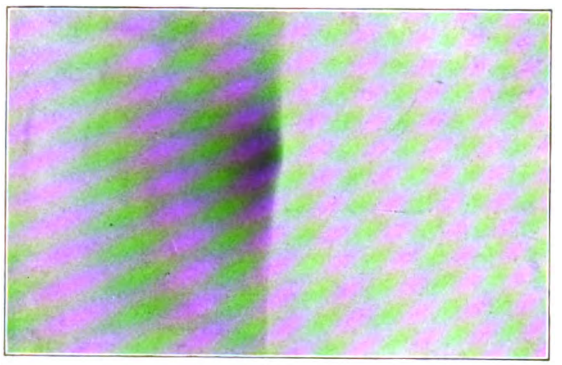


Fig. 3.

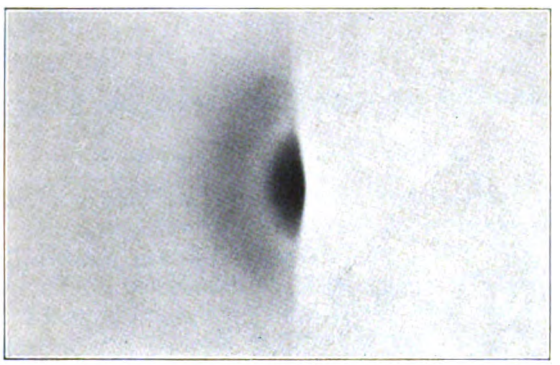


Fig. 4.

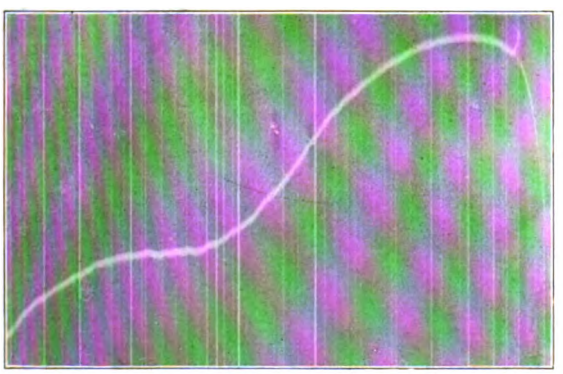


Fig. 5.

Digitized by Google

Digitized by Google

die Flüssigkeitsaufnahmen eine Übereinanderlagerung zweier Effekte darstellen, von denen der uns hier interessierende allerdings vielfach durch den zwischenmolekularen Effekt überstrahlt wird. Der zweite Ring, der bei Flüssigkeiten nach Versuchen von Katz[1]) stets dann auftritt, wenn mit einem Zentralatom drei oder vier gleiche Atomgruppen gekoppelt sind, ist möglicherweise ebenfalls das Resultat innermolekularer Interferenzen.

Die Versuche werden mit anderen Gasen und Dämpfen fortgesetzt[1]), außerdem wird an der Verbesserung einiger anderer Anordnungen gearbeitet, welche die Interferenzerscheinung reiner und über einen größeren Winkelbereich beobachten lassen. Als Ziel, welches zu erreichen versucht werden soll, denken wir nicht nur an eine Messung von Atomabständen im Einzelmolekül auf Grund des aus der Chemie entnommenen räumlichen Bildes der Atomanordnung, sondern ebenso an die reziproke Aufgabe der Prüfung solcher Bilder auf Grund des beobachteten Intensitätsverlaufes.

1) J. R. Katz und J. Selman, Zeitschr. f. Phys. **46**, 392, 1928. Weitere interessante Versuche über die Zerstreuung an Flüssigkeiten sind in den letzten Jahren hauptsächlich ausgeführt worden von G. W. Stewart (Phys. Rev. 1927 und 1928) und im Laboratorium von Raman, insbesondere von C. M. Sogani, Ind. Journ. of Phys. **1**, 357, 1927. Vgl. auch den zusammenfassenden Bericht von C. Drucker, Phys. Zeitschr. **29**, 273, 1928.

1) Inzwischen ist auch bei Chloroformdampf ein Interferenzmaximum beobachtet worden. Nur drei Atome wirken hier zusammen, dementsprechend ist das Maximum verwaschener als bei Tetrachlorkohlenstoff.

Leipzig, 21. Dezember 1928.

(Eingegangen 22. Dezember 1928.)

Die Beugung am ebenen, unendlich gut leitenden Gitter.

Von G. Jaffé und E. Fischer.

Die strenge Behandlung der Beugung als eines Randwertproblems der Maxwellschen Theorie läßt sich, wie der eine von uns gezeigt hat[1]), in einer umfassenden Klasse von Fällen ideal leitender Schirme auf eine Integralgleichung erster Art zurückführen. Das Beispiel des ebenen Gitters, an dem die Methode dargelegt wurde, ist seitdem von dem zweiten von uns auf ein anderes, neuartiges mathematisches Problem zurückgeführt und es ist auch ein Weg zur numerischen Durchrechnung angegeben worden[2]). Dabei wurde zugleich das elektromagnetische Analogon des Babinetschen Theorems für ebene Gitter aufgestellt. Geht man nämlich — senkrechte Inzidenz vorausgesetzt — von dem Fall, bei dem die einfallende Welle parallel zu den Gitterspalten polarisiert ist, zu einem gewissen „komplementären Fall" über, so bleibt die Beugungsaufgabe die gleiche. Der komplementäre Fall entsteht aus dem ursprünglichen, indem man im Gitter Öffnungen und Wände vertauscht und gleichzeitig die Polarisationsebene um 90° dreht[3]).

Im folgenden soll nun im engeren Anschluß an die ursprüngliche Behandlungsweise ein Verfahren angegeben werden, das einer Auflösung der Integralgleichung erster Art äquivalent ist und die numerische Berechnung durch sukzessive Approximation gestattet.

Das unbegrenzte, ideal leitende Gitter bilde die y, z-Ebene eines rechtshändigen Koordinatensystems, und zwar derart, daß die Gitterspalten der z-Achse parallel sind. Wir wollen der Allgemeinheit halber zunächst annehmen, daß es sich um ein „Gruppengitter" („Partiegitter") handele, d. h. eine endliche Gruppe von Öffnungen und Wandstreifen beliebiger Breiten möge sich im Abstande d unbegrenzt wiederholen. Wir bezeichnen mit a die Gesamtheit derjenigen (endlich vielen) Teilintervalle von d, längs deren das leitende Material entfernt ist, mit b die Gesamtheit der übrigen Teilintervalle von d.

Das einfallende Licht bewege sich in Richtung der positiven x-Achse und sei eine Welle von der Amplitude 1, die parallel zu den Gitterspalten polarisiert ist, d. h. der magnetische Vektor habe die Richtung der z-Achse. Nach dem oben Gesagten bedeutet diese Annahme keine Einschränkung des Problems. Unter diesen Umständen hängt die Aufgabe nicht von der z-Koordinate ab, und die Maxwellschen Gleichungen reduzieren sich auf die folgenden:

$$\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y} = \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{E}}_x, \quad -\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial x} = \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{E}}_y, \quad \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial y} = -\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{H}}_z. \tag{1}$$

1) G. Jaffé, Physik. Zeitschr. **22**, 578, 1921. Man vgl. auch A. Landé, Ann. d. Phys. **57**, 519, 1918.
2) E. Fischer, Math. Ann. Jahrgang 1929.
3) E. Fischer, a. a. O. § 4.

Digitized by Google

Dabei ist der Einfachheit halber angenommen, daß im umgebenden Medium $\varepsilon = \mu = 1$ ist. Die Randbedingungen erfordern längs der Gitterwand auf beiden Seiten das Verschwinden von $\mathfrak{E}_y$. Außerdem müssen die tangentiellen Komponenten von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ in den Gitteröffnungen stetig sein[1]), und es muß der „Ausstrahlungsbedingung" genügt werden, d. h. es dürfen außer der einfallenden Welle nur auslaufende Wellen auftreten.

Beschränkt man sich auf sinusförmige Schwingungen und spaltet demgemäß den Zeitfaktor in der üblichen Weise ab:

$$\mathfrak{E}_x = E_x \cdot e^{2\pi i \nu t}, \quad \mathfrak{E}_y = E_y \cdot e^{2\pi i \nu t}, \quad \mathfrak{H}_z = H_z \cdot e^{2\pi i \nu t}, \tag{2}$$

so überzeugt man sich leicht, daß das folgende System den Gleichungen (1) genügt[2]):

für $x < 0$

$$\left.\begin{aligned} H_z &= e^{-ikx} + e^{+ikx} + \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{e^{ika_m x}}{ika_m d} \cdot \int_a h(\eta) \cdot e^{2\pi i m \frac{y-\eta}{d}} d\eta, \\ E_x &= -\sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{2\pi i m \cdot e^{ika_m x}}{k^2 d^2 a_m} \cdot \int_a h(\eta) \cdot e^{2\pi i m \frac{y-\eta}{d}} d\eta, \\ E_y &= e^{-ikx} - e^{+ikx} - \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{e^{ika_m x}}{ikd} \cdot \int_a h(\eta) \cdot e^{2\pi i m \frac{y-\eta}{d}} d\eta; \end{aligned}\right\} \tag{3a}$$

für $x > 0$

$$\left.\begin{aligned} H_z &= -\sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-ika_m x}}{ika_m d} \cdot \int_a h(\eta) \cdot e^{2\pi i m \frac{y-\eta}{d}} d\eta, \\ E_x &= \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{2\pi i m e^{-ika_m x}}{k^2 d^2 a_m} \cdot \int_a h(\eta) \cdot e^{2\pi i m \frac{y-\eta}{d}} d\eta, \\ E_y &= -\sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-ika_m x}}{ikd} \cdot \int_a h(\eta) \cdot e^{2\pi i m \frac{y-\eta}{d}} d\eta. \end{aligned}\right\} \tag{3b}$$

Dabei ist

$$k = \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{4}$$

(λ = Wellenlänge) gesetzt, und über die Konstanten α_m ist folgendermaßen verfügt:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_m &= \sqrt{1 - m^2 \frac{\lambda^2}{d^2}}, \quad \text{falls } 1 > m^2 \frac{\lambda^2}{d^2}, \\ \alpha_m &= -i \sqrt{m^2 \frac{\lambda^2}{d^2} - 1}, \quad \text{falls } 1 < m^2 \frac{\lambda^2}{d^2}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Durch diese Festsetzungen ist erreicht, daß der Ausstrahlungsbedingung genügt wird; der Sonderfall, daß die Gitterkonstante d ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist, so daß also für ein bestimmtes $m = m^*$

$$\alpha_{m^*} = \sqrt{1 - m^{*2} \frac{\lambda^2}{d^2}} = 0 \tag{6}$$

wird, sei vorläufig ausgeschlossen.

Die Funktion $h(y)$ im Lösungsansatz (3a, b) ist noch zu bestimmen. Die Integrationen sind über das Teilintervall a von d zu erstrecken, wodurch auf Grund des Fourierschen Theorems den

1) Die Stetigkeit von $\mathfrak{E}_x$ ist dann bereits durch die Maxwellschen Gleichungen gewährleistet.
2) Man vgl. G. Jaffé a. a. O.

Digitized by Google

Bedingungen

$$(E_y)_{x=+0} = (E_y)_{x=-0} = 0 \quad \text{für } y \text{ in } b$$

genügt wird. Ebenso wird der Forderung

$$(E_y)_{x=+0} = (E_y)_{x=-0} \qquad \text{für } y \text{ in } a$$

schon durch den Ansatz genügt. Damit aber auch die Stetigkeitsbedingung

$$(H_z)_{x=+0} = (H_z)_{x=-0} \qquad \text{für } y \text{ in } a$$

erfüllt ist, muß die Funktion $h(y)$ im Intervall a aus der Beziehung

$$-ik = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\alpha_m d} \int_a h(\eta) \cdot e^{2\pi i m \frac{y-\eta}{d}} d\eta \tag{7}$$

bestimmt werden.

Vertauscht man hier die Reihenfolge von Summation und Integration[1]), so gelangt man zu der schon früher aufgestellten Integralgleichung erster Art. Da sich aber zur Auflösung dieser Integralgleichung keine bequeme Handhabe bietet, empfiehlt sich folgender Kunstgriff: Man addiert zu Gleichung (7) die Identität:

$$0 = h(y) - \frac{1}{d} \cdot \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \int_a e^{2\pi i m \frac{y-\eta}{d}} h(\eta)\, d\eta \tag{8}$$

und erhält so zur Bestimmung der Funktion $h(y)$ für das Intervall a die Funktionalgleichung:

$$-ik = h(y) - \frac{1}{d} \cdot \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \left(1 - \frac{1}{\alpha_m}\right) \int_a e^{2\pi i m \frac{y-\eta}{d}} h(\eta)\, d\eta\,. \tag{9}$$

Diese Funktionalgleichung weist in ihrem Bau weitgehende Ähnlichkeiten mit den linearen Integralgleichungen zweiter Art auf, kann aber nicht — wie das bei der Gleichung erster Art möglich war — durch Vertauschung von Summation und Integration in eine solche verwandelt werden, weil sonst ein divergenter Kern entstünde. Trotzdem kann man in formal derselben Weise wie bei einer Integralgleichung zweiter Art die Lösung in Gestalt einer Neumannschen Reihe ansetzen:

$$h(y) = h_0(y) + h_1(y) + h_2(y) + \cdots = \sum_{n=0}^{\infty} h_n(y), \tag{10}$$

wobei die $h_n(y)$ durch folgende Rekursionsformeln gegeben sind:

$$\left.\begin{aligned}
h_0(y) &= -ik, \\
h_1(y) &= \frac{1}{d} \cdot \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \left(1 - \frac{1}{\alpha_m}\right) \cdot \int_a e^{2\pi i m \frac{y-\eta}{d}} h_0(\eta)\, d\eta, \\
h_2(y) &= \frac{1}{d} \cdot \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \left(1 - \frac{1}{\alpha_m}\right) \cdot \int_a e^{2\pi i m \frac{y-\eta}{d}} h_1(\eta)\, d\eta, \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
h_{n+1}(y) &= \frac{1}{d} \cdot \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \left(1 - \frac{1}{\alpha_m}\right) \cdot \int_a e^{2\pi i m \frac{y-\eta}{d}} h_n(\eta)\, d\eta, \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots
\end{aligned}\right\} \tag{11}$$

1) Es läßt sich leicht zeigen, daß diese Vertauschung statthaft ist, wenn man über die gesuchte Funktion $h(y)$ gewisse Voraussetzungen macht, z. B. annimmt, daß sie samt dem Quadrate ihres Absolutbetrages im Lebesgueschen Sinne integrierbar ist.

Digitized by Google

Damit ist ein Verfahren angegeben, das gestattet, die Beugungsaufgabe durch sukzessive Approximation zu lösen. Die nullte Approximation $h(y) = \text{const}$ entspricht dem Kirchhoffschen Ansatz. Versucht man allerdings, die Konvergenz der Neumannschen Reihe für beliebige Werte von λ zu beweisen, so stößt man auf große Schwierigkeiten. Nur in zwei Grenzfällen läßt sich dieser Beweis ohne Mühe erbringen.

1. Ist nämlich λ sehr klein gegen d, so kann man in erster Annäherung $\lambda = 0$, d. h. $\frac{1}{\alpha_m} = 1$ setzen. Dann reduziert sich die Neumannsche Reihe auf ihr erstes Glied:

$$h(y) = -ik. \tag{12}$$

2. Ist dagegen λ sehr groß gegen d, so kann man alle $\frac{1}{\alpha_m}$ (außer $\frac{1}{\alpha_0}$, das gleich 1 ist) gleich null setzen und erhält dadurch für die $h_n(y)$ folgende Werte:

$$\left.\begin{aligned}
h_0(y) &= -ik,\\
h_1(y) &= h_0(y) - \frac{1}{d}\int_a h_0(\eta)\,d\eta = -ik\left(1 - \frac{a}{d}\right),\\
h_2(y) &= h_1(y) - \frac{1}{d}\int_a h_1(\eta)\,d\eta = -ik\left(1 - \frac{a}{d}\right)^2,\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
h_{n+1}(y) &= h_n(y) - \frac{1}{d}\int_a h_n(\eta)\,d\eta = -ik\left(1 - \frac{a}{d}\right)^{n+1}\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots
\end{aligned}\right\} \text{für } y \text{ in } a \tag{13}$$

Dabei bedeutet a die Gesamtlänge der Teilintervalle von a. Die Neumannsche Reihe ist also in diesem Falle eine (wegen $1 - \frac{a}{d} < 1$) konvergente geometrische Reihe mit der Summe $-ik\frac{d}{a}$:

$$h(y) = \sum_{n=0}^{\infty} h_n(y) = -ik \cdot \sum_{n=0}^{\infty}\left(1 - \frac{a}{d}\right)^n = -ik\frac{d}{a}. \tag{14}$$

Bildet man mit dem so errechneten $h(y)$ die Lösung (3a, b) bzw. diejenige für den komplementären Fall[1]), so ergibt sich die bekannte Tatsache, daß für $\lambda \gg d$ keine reellen Beugungsspektren auftreten, sondern die ankommende Welle, vom „imaginären Spektrum" (Lichtdiffusion) abgesehen, entweder das Gitter in gerader Richtung und nahezu ungeschwächt passiert (wenn nämlich die Schwingungen parallel zu den Spalten polarisiert sind) oder (im komplementären Fall) ebenso vollständig reflektiert wird (Hertzeffekt).

Es sind noch einige Worte über den bisher ausgeschlossenen Fall zu sagen, daß es ein $m = m^*$ gibt, für das Gleichung (6) erfüllt ist. Unser Lösungsansatz (3 a, b) und auch die Funktionalgleichung (7) bleiben dann gültig, wenn überall in den Summen das Glied mit $m = m^*$ unterdrückt wird. Da andererseits in der Gleichung (8) das Glied mit $m = m^*$ nicht fehlen darf, ergibt sich statt der Funktionalgleichung (9) die folgende:

$$-ik = h(y) - \frac{1}{d}\int_a e^{2\pi i m^* \frac{y-\eta}{d}} h(\eta)\,d\eta - \frac{1}{d}\cdot{\sum_{m=-\infty}^{+\infty}}'\left(1 - \frac{1}{\alpha_m}\right)\int_a e^{2\pi i m \frac{y-\eta}{d}} h(\eta)\,d\eta; \tag{15}$$

dabei deutet der Apostroph an dem Summenzeichen an, daß der Summand mit $m = m^*$ fehlt. Die weitere Behandlung von (15) gestaltet sich nunmehr genau so wie die von (9).

Wir gehen nun dazu über, für die beiden oben behandelten Grenzfälle die Lösung explizit und in reeller Form anzugeben. Um übersichtliche Formeln zu erhalten, beschränken wir uns aber auf einfache Strichgitter von der Spaltbreite $\delta < d$. Es erweist sich als zweckmäßig, den Ursprung des Koordinatensystems in den Mittelpunkt eines der Spalte zu legen. Bezeichnen wir die in der Lö-

1) E. Fischer, a. a. O.

Digitized by Google

sung (3 a, b) auftretenden Fourierkoeffizienten von $h(y)$ mit $\frac{1}{d} H_m$, also

$$H_m = \int_{-\frac{\delta}{2}}^{+\frac{\delta}{2}} h(\eta) \cdot e^{-2\pi i m \frac{\eta}{d}} d\eta , \tag{16}$$

so ergeben sich im ersten Spezialfall ($\lambda \ll d$) aus $h(y) = -ik$ für die H_m folgende Werte:

$$H_0 = -ik\delta , \quad H_m = -\frac{ikd}{\pi m} \sin \pi m \frac{\delta}{d} \quad (m = 1, 2, 3 \cdots) . \tag{17}$$

Es ist also

$$H_m = H_{-m}$$

und außerdem nach (5)

$$\alpha_m = \alpha_{-m} .$$

Setzt man diese Werte in die Formeln (3 a, b) ein, so erhält man in den reellen Teilen der komplexen Größen (2) die gesuchte Lösung. Es ergibt sich für $x < 0$:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{H}_z &= \cos 2\pi\nu\left(t - \frac{x}{c}\right) + \left(1 - \frac{\delta}{d}\right) \cos 2\pi\nu\left(t + \frac{x}{c}\right) \\
&\quad - \sum_{m=-M}^{+M}{}' \frac{\sin \pi m \frac{\delta}{d}}{\pi m |\alpha_m|} \cdot \cos 2\pi\nu\left(t + \frac{|\alpha_m| x + m \frac{\lambda}{d} y}{c}\right) \\
&\quad + \sum_{m=M+1}^{\infty} 2 \cdot \frac{\sin \pi m \frac{\delta}{d}}{\pi m |\alpha_m|} \cdot e^{k|\alpha_m| x} \cdot \sin 2\pi\nu t \cdot \cos 2\pi m \frac{y}{d} , \\
\mathfrak{E}_x &= - \sum_{m=-M}^{+M}{}' 2 \cdot \frac{\sin \pi m \frac{\delta}{d}}{kd |\alpha_m|} \cdot \cos 2\pi\nu\left(t + \frac{|\alpha_m| x + m \frac{\lambda}{d} y}{c}\right) \\
&\quad + \sum_{m=M+1}^{\infty} 4 \cdot \frac{\sin \pi m \frac{\delta}{d}}{kd |\alpha_m|} \cdot e^{k|\alpha_m| x} \cdot \cos 2\pi\nu t \cdot \sin 2\pi m \frac{y}{d} , \\
\mathfrak{E}_y &= \cos 2\pi\nu\left(t - \frac{x}{c}\right) - \left(1 - \frac{\delta}{d}\right) \cos 2\pi\nu\left(t + \frac{x}{c}\right) \\
&\quad + \sum_{m=-M}^{+M}{}' \frac{\sin \pi m \frac{\delta}{d}}{\pi m} \cdot \cos 2\pi\nu\left(t + \frac{|\alpha_m| x + m \frac{\lambda}{d} y}{c}\right) \\
&\quad + \sum_{m=M+1}^{\infty} 2 \cdot \frac{\sin \pi m \frac{\delta}{d}}{\pi m} \cdot e^{k|\alpha_m| x} \cdot \cos 2\pi\nu t \cdot \cos 2\pi m \frac{y}{d} .
\end{aligned}\right\} \tag{18a}$$

Dabei ist M so bestimmt, daß

$$1 > M^2 \frac{\lambda^2}{d^2} , \text{ aber } 1 < (M+1)^2 \frac{\lambda^2}{d^2} .$$

Der Apostroph am Summenzeichen mag daran erinnern, daß bei der Summation der Index $m = 0$ auszulassen ist.

Entsprechend erhält man für $x > 0$:

Digitized by Google

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{H}_z &= \frac{\delta}{d}\cdot\cos 2\pi\nu\left(t-\frac{x}{c}\right)\\
&\quad+\sum_{m=-M}^{+M\,\prime}\frac{\sin\pi m\frac{\delta}{d}}{\pi m\,|\alpha_m|}\cdot\cos 2\pi\nu\left(t+\frac{-|\alpha_m|x+m\frac{\lambda}{d}y}{c}\right)\\
&\quad-\sum_{m=M+1}^{\infty}2\cdot\frac{\sin\pi m\frac{\delta}{d}}{\pi m\,|\alpha_m|}\cdot e^{-k|\alpha_m|x}\cdot\sin 2\pi\nu t\cdot\cos 2\pi m\frac{y}{d},\\
\mathfrak{E}_x &= \sum_{m=-M}^{+M\,\prime}2\cdot\frac{\sin\pi m\frac{\delta}{d}}{kd\,|\alpha_m|}\cdot\cos 2\pi\nu\left(t+\frac{-|\alpha_m|x+m\frac{\lambda}{d}y}{c}\right)\\
&\quad-\sum_{m=M+1}^{\infty}4\cdot\frac{\sin\pi m\frac{\delta}{d}}{kd\,|\alpha_m|}\cdot e^{-k|\alpha_m|x}\cdot\cos 2\pi\nu t\cdot\sin 2\pi m\frac{y}{d},\\
\mathfrak{E}_y &= \frac{\delta}{d}\cos 2\pi\nu\left(t-\frac{x}{c}\right)\\
&\quad+\sum_{m=-M}^{+M\,\prime}\frac{\sin\pi m\frac{\delta}{d}}{\pi m}\cdot\cos 2\pi\nu\left(t+\frac{-|\alpha_m|x+m\frac{\lambda}{d}y}{c}\right)\\
&\quad+\sum_{m=M+1}^{\infty}2\cdot\frac{\sin\pi m\frac{\delta}{d}}{\pi m}\cdot e^{-k|\alpha_m|x}\cdot\cos 2\pi\nu t\cdot\cos 2\pi m\frac{y}{d}.
\end{aligned}
\qquad (18\,b)
$$

Die Lösung enthält außer der einfallenden Welle $\cos 2\pi\nu\left(t-\frac{x}{c}\right)$ auf der Seite der negativen x eine reflektierte Welle von der Amplitude $\left(1-\frac{\delta}{d}\right)$, auf der Seite der positiven x eine Beugungswelle nullter Ordnung von der Amplitude $\frac{\delta}{d}$. Die Amplituden der reflektierten und durchgelassenen Welle verhalten sich also zueinander wie die Wandbreite zur Spaltbreite. Darüber lagert sich auf beiden Seiten des Gitters eine endliche Anzahl von reellen Beugungsspektren mit den Amplituden (für den magnetischen oder elektrischen Vektor):

$$A_m=\frac{\sin\pi m\frac{\delta}{d}}{\pi m\,|\alpha_m|},\qquad |m|\leq M.$$

Die Fortpflanzungsrichtungen dieser Beugungswellen stimmen mit den aus der elementaren Beugungstheorie bekannten überein $\left(\text{Richtungscosinusse: } \pm\sqrt{1-m^2\frac{\lambda^2}{d^2}} \text{ und } \pm m\frac{\lambda}{d}\right)$. Außerdem tritt in unmittelbarer Nachbarschaft des Gitters eine Gruppe stehender inhomogener Wellen auf, deren Amplituden mit wachsender Entfernung von der Gitterwand — weil mit dem Faktor $e^{-|k\cdot x|}$ behaftet — rasch abnehmen. Dieses „imaginäre Spektrum" stellt keinen vom Gitter ausgehenden Lichtstrom vor.

Im zweiten Spezialfall ($\lambda \gg d$) folgt aus $h(y)=-ik\frac{d}{\delta}$, daß

$$H_0=-ikd,\quad H_m=\frac{-ikd^2}{\pi m\delta}\cdot\sin\pi m\frac{\delta}{d},\qquad (19)$$

also wiederum

$$H_m=H_{-m}$$

ist. Dies liefert, in die Formeln (3 a, b) eingesetzt, folgende Lösung:

Digitized by Google

für $x < 0$ wird:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{H}_z &= \cos 2\pi\nu\left(t - \frac{x}{c}\right) \\
&\quad + \sum_{m=1}^{\infty} 2 \cdot \frac{d}{\delta} \frac{\sin \pi m \frac{\delta}{d}}{\pi m \,|\alpha_m|} \cdot e^{k\,|\alpha_m|\,x} \cdot \sin 2\pi\nu t \cdot \cos 2\pi m \frac{y}{d}, \\
\mathfrak{E}_x &= \sum_{m=1}^{\infty} 4 \cdot \frac{\sin \pi m \frac{\delta}{d}}{\delta k \,|\alpha_m|} \cdot e^{k\,|\alpha_m|\,x} \cdot \cos 2\pi\nu t \cdot \sin 2\pi m \frac{y}{d}, \\
\mathfrak{E}_y &= \cos 2\pi\nu\left(t - \frac{x}{c}\right) \\
&\quad + \sum_{m=1}^{\infty} 2 \cdot \frac{d}{\delta} \frac{\sin \pi m \frac{\delta}{d}}{\pi m} \cdot e^{k\,|\alpha_m|\,x} \cdot \cos 2\pi\nu t \cdot \cos 2\pi m \frac{y}{d};
\end{aligned}\right\} \quad (20\,a)$$

für $x > 0$:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{H}_z &= \cos 2\pi\nu\left(t - \frac{x}{c}\right) \\
&\quad - \sum_{m=1}^{\infty} 2 \cdot \frac{d}{\delta} \frac{\sin \pi m \frac{\delta}{d}}{\pi m \,|\alpha_m|} \cdot e^{-k\,|\alpha_m|\,x} \cdot \sin 2\pi\nu t \cdot \cos 2\pi m \frac{y}{d}, \\
\mathfrak{E}_x &= -\sum_{m=1}^{\infty} 4 \cdot \frac{\sin \pi m \frac{\delta}{d}}{k\delta \,|\alpha_m|} \cdot e^{-k\,|\alpha_m|\,x} \cdot \cos 2\pi\nu t \cdot \sin 2\pi m \frac{y}{d}, \\
\mathfrak{E}_y &= \cos 2\pi\nu\left(t - \frac{x}{c}\right) \\
&\quad + \sum_{m=1}^{\infty} 2 \cdot \frac{d}{\delta} \frac{\sin \pi m \frac{\delta}{d}}{\pi m} \cdot e^{-k\,|\alpha_m|\,x} \cdot \cos 2\pi\nu t \cdot \cos 2\pi m \frac{y}{d}.
\end{aligned}\right\} \quad (20\,b)$$

Es wird also diesmal von der einfallenden Welle $\cos 2\pi\nu\left(t - \frac{x}{c}\right)$ nichts reflektiert, vielmehr durchsetzt sie in voller Stärke und ganz unabhängig von dem Verhältnis $\frac{\delta}{d}$ das Gitter und tritt jenseits desselben als Beugungswelle nullter Ordnung auf. Ein reelles Spektrum fehlt vollständig. Dagegen stellt sich in unmittelbarer Nähe des Gitters wiederum das bereits oben beschriebene imaginäre Spektrum ein.

Eine ausführliche Besprechung des komplementären Falles erübrigt sich, da die in diesem Falle auftretenden Erscheinungen sich auf Grund des oben gekennzeichneten Babinetschen Prinzips regeln.

Die Lösungen (12) und (14) bzw. (18 a, b) und (20 a, b) stellen, um es nochmals zu wiederholen, erste Näherungen dar, die für die angegebenen Grenzfälle gelten; sie können aber mit Hilfe der Formeln (11) beliebig präzisiert werden, was nur einfache Quadraturen erfordert. Wir haben von der Aufstellung weiterer Näherungen abgesehen, weil sich damit am allgemeinen Charakter der Lösungen nichts ändert.

Gießen, Institut für theoretische Physik, Dezember 1928.

(Eingegangen 29. Dezember 1928.)

Digitized by Google

BESPRECHUNGEN.

Forschungshefte der Studiengesellschaft für Höchstspannungsanlagen. Sonderheft: D.Gabor, Kathodenoszillograph. 77 S. mit Abbildungen, Berlin SW 48, Wilhelmstr. 37. 1927. M. 12.—.

Die Studiengesellschaft für Höchstspannungsanlagen e. V. hat beschlossen, die Ergebnisse allgemeinen Charakters, die sich aus ihrer wissenschaftlich-technischen Tätigkeit ergeben, in besonderen Forschungsheften herauszugeben. Es ist das ganz besonders zu begrüßen, wenn man weiß, wieviel wertvolle Arbeit von der Studiengesellschaft im Stillen verrichtet wird, und wie sehr sie bemüht ist, den vielfachen Problemen der Hochspannungsübertragung, die z. T. noch sehr ungeklärt sind, mit allen Hilfsmitteln exakter Forschung nahezukommen.

Der Verwaltungsrat der Studiengesellschaft unter Führung von Herrn Generaldirektor Coninx und die Vereinigung der Elektrizitätswerke haben gemeinsam die Herausgabe übernommen. Die Redaktion liegt in den Händen des Vorstandes, Herrn Prof. A. Matthias, Berlin. Als erstes der Reihe erscheint ein Sonderheft, das die Arbeiten der Gesellschaft über den Kathodenoszillographen mit kalter Kathode und Innenaufnahme und seine Verwendung behandelt. Bei dem großen Interesse, das in der modernen Elektrotechnik den sehr rasch verlaufenden unperiodischen Ausgleichvorgängen entgegengebracht wird, ist die Verwendung des Kathodenoszillographen ein an vielen Stellen dringend empfundenes Bedürfnis und eine ausführliche Darstellung wird überall so erwünscht sein, daß die Wahl des Themas als eine sehr glückliche erscheinen muß.

Der Verfasser der drei Aufsätze des Heftes ist Dr. D. Gabor.

Die erste Arbeit gibt seine Doktorarbeit wieder, die 1924—26 bei Geh.-Rat Orlich in Charlottenburg durchgeführt wurde. Es werden zunächst die einzelnen Teile des Oszillographen behandelt (Vakuumanlage, Erregerspannung, Entladungsröhre, Konzentrierung des Fleckes Ablenkung, photogr. Platte, Fluoreszenzschirm usf.). Die folgenden Abschnitte behandeln das Oszillographieren von Niederspannungs- und Hochspannungswanderwellen und die damit verbundenen Fragen der Zeitablenkung, der Anfangsflecks, der Spannungsteilung und des Kipprelais. Das Kipprelais ist von Gabor angegeben worden, um durch die auftreffende Wanderwelle selbst die Zeitablenkung des Oszillographen in Tätigkeit zu setzen, für die Registrierung solcher Vorgänge, deren Beginn man nicht in der Hand hat. Es besteht im Prinzip aus zwei Verstärkerrohren mit Gleichstromrückkopplung.

Die zweite Arbeit dieses Heftes bringt die weitere Entwicklung, die der Kathodenstrahloszillograph während seiner Verwendung bei der Höchstspannungsgesellschaft erfahren hat. Da auch Prof. Rogowski 1925 einen Oszillographen seiner Bauart zur Verfügung stellte, sind seine damaligen Erfahrungen bei dieser weiteren Entwicklung mit ausgenützt worden. Diese Arbeit behandelt zunächst die Theorie des Kippvorganges und die Kippschaltungen. Ferner Vorablenkungsvorrichtungen, Spannungsteilung, Abschirmung und Erdung und die Spannungsmessung mit dem Kathodenoszillographen.

Die letzte Arbeit enthält praktische Untersuchungen mit dem Kathodenoszillographen über das Verhalten von Überspannungsschutzapparaten. Es wurden untersucht der Glimmschutz, der Widerstandsableiter, der Oxydfilmableiter und das Westinghouse-Blitzventil. Diese Apparate wurden untersucht, indem sie durch eine Funkenstrecke plötzlich an eine 1 km lange mit Gleichspannung aufgeladene Leitung geschaltet wurden, und der Spannungsverlauf am Apparat oszillographiert wurde. Die Arbeit enthält eine große Zahl interessanter Oszillogramme, die zur Beurteilung der Apparate dienen. Am besten bewährt sich der Widerstandsableiter, der entsprechend der Theorie die Spannung reduziert.

Das Heft ist all denen wärmstens zu empfehlen, die sich für den Kathodenstrahloszillographen interessieren. Es steckt eine große Menge von Arbeit und von praktischen Erfahrungen darin, die man sich zu nutze machen kann, denn der moderne Kathodenoszillograph hat sich weit von seinem Urbild, der einfachen Braunschen Röhre entfernt und stellt eine ziemlich komplizierte maschinelle Anordnung vor.

Schumann.

J. Peters, Sechsstellige Tafel der trigonometrischen Funktionen enthaltend die Werte der sechs trigonometrischen Funktionen von zehn zu zehn Bogensekunden des in 90° geteilten Quadranten und die Werte der Kotangente und Kosekante, für jede Bogensekunde von 0°0′ bis 1°20′. 4°. VIII u. 293 S. Berlin und Bonn, Ferd. Dümmler. 1929. Kart. RM. 48.—, geb. RM. 52.—.

Zum erstenmal erscheint hier eine sechsstellige Tafel der numerischen Werte der trigonometrischen Funktionen, und damit ist ein Hilfsmittel für trigonometrische Rechnungen mit der Maschine geschaffen, das bisher in vielen Fällen außerordentlich vermißt wurde. Für die Sicherheit der Zahlenwerte bürgt der Name des Autors; die typographische Ausstattung durch den Verlag ist mustergültig. A. Kopff.

Otto Sackur, Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik. 2. Aufl. Von Cl. v. Simson; mit einem Geleitwort von F. Haber. Gr. 8°. XVI u. 347 S. Mit 58 Abb. im Text. Berlin, J. Springer. 1928. Geh. RM. 18.—, geb. RM. 19.40.

Die erste Auflage dieses Lehrbuches ist in dieser Zeitschrift (XV, 679, 1914) schon besprochen worden. Bei der nach 16 Jahren notwendig gewordenen zweiten Auflage ist bewußt der didaktische Grundcharakter beibehalten worden. Vor allem das zweite Kapitel über die spezifischen Wärmen und das dreizehnte über „Statistische Berechnung der Entropie und Nernstscher Wärmesatz" sind neu bearbeitet worden. Diese äußerliche Zusammenlegung der Statistik und der Thermodynamik in einem Kapitel ist vielleicht Ansichtssache; der eingenommene Standpunkt erhält allerdings dadurch einige Berechtigung, daß andrerseits in didaktisch sehr zweckmäßiger Weise die allein aus dem zweiten Hauptsatz sich ergebenden Grundlagen des dritten Hauptsatzes schon im achten Kapitel beim chemischen Gleichgewicht behandelt sind. Zu wünschen wäre, daß die strenge Thermodynamik der starken Elektrolyte, die ja heute auch den Physiker stark interessiert, nicht so kurz gestreift wäre. Auch die reine Thermochemie hätte etwas mehr in Richtung

Digitized by Google

auf die Zerlegung der meist komplexeren thermochemischen Meßdaten in atomtheoretisch interessierende Einzelenergien (z. B. Gitterenergie, Hydratationswärme der Ionen, Dissoziationswärme von gasförmigen Molekülen) ausgebaut werden können.

Wie der Verfasser des Geleitwortes hervorhebt, ist aber der ausgehende Klassizismus der physikalischen Chemie, der mit dem Übergang zur Statistik zusammenfällt, auch in der zweiten Auflage so gewahrt, daß dieses Buch bei Kenntnis der einfachsten Differentiations- und Integrationsregeln als leichtfaßliche Einführung in die Thermodynamik wohl empfohlen werden kann. E. Lange.

N. V. Sidgwick, The Electronic Theory of Valency. Gr. 8°. X und 310 S. Mit 4 Fig. Oxford, The Clarendon Press. 1927. Geb. sh. 15.—.

Vor 12 Jahren versuchten G. N. Lewis und W. Kossel die Ergebnisse der Bohrschen Atomtheorie auf das Problem der chemischen Bindung und Wertigkeit anzuwenden. Aus diesen erfolgreichen Anfängen ist heute ein stattliches und fruchtbares Gebiet der Chemie geworden, über welches das vorliegende Werk einen ausgezeichnet klar geschriebenen Überblick gibt.

In den ersten drei Kapiteln werden zunächst kurz die physikalischen Grundlagen besprochen; die neuere Entwicklung der Atomphysik, die sich an die Namen Born, Heisenberg, Jordan, Schrödinger, de Broglie knüpft, wird dabei nicht berücksichtigt, da sie, wie Verf. im Vorwort betont, noch nicht das Stadium erreicht hat, wo sie auf die hier vorliegenden Probleme erfolgreich angewandt werden kann. Es folgt dann eine Reihe von Kapiteln, in denen das Wertigkeitsproblem ausführlich abgehandelt wird. Besonders bemerkenswert ist hier die elektronentheoretische Definition der koordinativen Valenz (Nebenvalenz) und das Aufzeigen ihrer nahen Verwandtschaft mit der gewöhnlichen unpolaren Valenz (Kovalenz). Sehr einleuchtend sind weiter die Anschauungen des Verf. über die maximale Koordinationszahl und die Erklärung vieler chemischer Eigentümlichkeiten aus diesem Prinzip (Kap. 9). Kap. 12 behandelt eingehend die schönen Ergebnisse der magnetochemischen Forschung, von der Verf. noch viele wichtigen Aufschlüsse über das Valenzproblem erhofft. Im Schlußkapitel werden an Hand des periodischen Systems nochmals die Valenzverhältnisse jedes einzelnen Elementes besprochen; dieses Kapitel ist als Vorläufer eines in Aussicht genommenen Spezialwerkes gedacht.

Man darf dem Verf. dankbar sein, daß er unter den einschlägigen Arbeiten eine strenge Auswahl getroffen hat. Nach Ansicht des Referenten hätten jedoch einige Arbeiten, die eng zum Thema gehören, nicht unterdrückt werden dürfen. So vermißt man bei der Besprechung der Koordinationszahl die energetischen und geometrischen Beziehungen, die von Magnus und von Hüttig gefunden wurden. Es fehlt ferner überhaupt die Anwendung der neueren Anschauungen auf energetische Probleme, die wichtige Ergebnisse gezeitigt hat. Ich denke dabei an die Arbeiten von Fajans und von Steiger über die Energie der *C-C*- und *C-H*-Bindung, an die Arbeiten von Grimm und Herzfeld über die energetische Deutung der Valenzzahlen bei polaren Verbindungen. Schließlich sollte man in einer derartigen Monographie auch einiges über Bindungen finden, die nicht durch Elektronen bewirkt werden, nämlich die sogen. van der Waalsschen Kräfte, die die intermolekulare Bindung bei Nichtmetallmolekülen bewirken, sowie über die Dipolbindung, die zweifellos in vielen Hydraten und Ammoniakaten wirksam ist.

H. Wolff.

Franz Neumann, Gesammelte Werke. Herausgegeben von seinen Schülern. Erster Band. 4°. VIII und 428 S. Mit 136 Fig. im Text. Leipzig, B. G. Teubner. 1928. Geh. RM. 50.—.

Mit dem Erscheinen dieses Bandes liegen die gesammelten Werke Franz Neumann nunmehr vollständig vor. Wenn es in der Überschrift des Gesamtwerkes heißt „herausgegeben von seinen Schülern", so trifft diese Bemerkung für den vorliegenden Teil nicht mehr zu, da von den Redakteuren (Krafft-Marburg, E. R. Neumann-Marburg, Steinmetz-München, Wangerin-Halle) nur der letzte unter ihnen sich dieses Titels im genauen Sinne des Wortes rühmen kann. Dafür sind aber diesmal durch ein eigenartiges Zusammentreffen vier Generationen der Familie Neumann an der Entstehung des Bandes beteiligt, der damit in einer höheren Bedeutung seinen Untertitel durchaus mit Recht tragen darf.

Eröffnet wird der Band — und damit das gesamte Werk — durch eine Gedächtnisrede Woldemar Voigts, die den Lebensgang und das Werk Neumanns mit feinen Worten entwickelt. Darauf folgen Neumanns Veröffentlichungen aus den Jahren 1825 bis 1831, zuerst zwei rein geometrische Arbeiten von erheblichem Umfange „Über Berührung und Schneiden . . von Kreisen, von Kugeln, von geraden Kegeln mit gemeinsamem Scheitel", die ein reiches Aufgabenmaterial enthalten.

Den übrigen Teil des Bandes füllen die großen kristallographisch-mineralogischen Arbeiten: die „Beiträge zur Kristallonomie", die Promotionsschrift „De lege zonarum", sowie einige kleinere Untersuchungen, die spezielle Fragen behandeln.

In diesen Arbeiten baute Neumann das System der von seinem Lehrer Chr. Weiß begründeten Kristallographie weiter aus und übertraf nicht nur jenen durch die große Eleganz und sorgfältige Begründung seiner Entwicklungen, sondern beschränkte durch sie die Mineralogie auch wieder auf die Grenzen ihres legitimen exakt-wissenschaftlichen Gebietes, das Weiß in seinen naturphilosophischen „dynamischen" Spekulationen über den Bau der Kristalle erheblich überschritten hatte. Dies sollte man nicht vergessen, und neben dem fachlichen und didaktischen Verdienst, das an den Neumannschen Arbeiten immer wieder rühmend betont wird, auch dasjenige hervorheben, das ihnen in historisch-philosophischer Beziehung gebührt.

Es ist mit Freude zu begrüßen, daß wieder ein deutscher Klassiker der exakten Wissenschaften in so vollkommener Form erscheinen konnte; wir verdanken dies vor allem der subtilen editorischen Mühewaltung und kritischen Arbeit ihres Hauptredakteurs Prof. Dr. E. R. Neumann. Druck und Ausstattung des Werkes sind — seiner Bedeutung entsprechend — außerordentlich schön und repräsentativ; die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft hat ihr wohlgemessenes Teil am Zustandekommen dieser würdigen Ausgabe beigetragen. Paul Hahn.

Digitized by Google

Berichtigung

zu der Arbeit „Über die Bilder im Winkelspiegel" von I. Würschmidt (diese Zeitschr. **30**, 27 ff.) ist versehentlich ein Fehler stehengeblieben. Auf S. 29, 1. Spalte, Zeile 10 von oben muß es statt:

$$\frac{180^0 + \varphi_2}{\varphi_1 - \varphi_2}, \qquad \frac{180^0 - \varphi_2}{\varphi_1 + \varphi_2}$$

heißen.

Tagesereignisse.

Die Metallographischen Ferienkurse an der Technischen Hochschule zu Berlin unter Leitung von Prof. Dr. Ing. Hanemann finden im März ds. Js. statt.

Vom 6. bis 16. März dauert Kurs I (Technik der Metallographie, Kristallisationslehre, Zustandsschaubilder, Metallographie von Stahl, Grauguß, Temperguß, Hartguß, Kupfer, Messing, Bronze, Metallegierungen, Leichtmetalle, Grundzüge der Wärmebehandlung und Schmiedebehandlung, des Glühens, Härtens, Vergütens).

Vom 18. bis 22. März Kurs II (Röntgenspektroskopie, ternäre Zustandsschaubilder, Verfestigung und Rekristallisation, spezielle Metallographie des Stahls und Graugusses).

Die Kurse bestehen aus täglich 2 Stunden Vortrag und 4 Stunden Übungen. Die Teilnehmergebühr beträgt 175 RM. für Kurs I und 100 RM. für Kurs II. Anfragen und Anmeldungen sind zu richten an das Außeninstitut der Technischen Hochschule, Charlottenburg 2, Berliner Str. 171.

Hochschulkursus Darmstadt. Der Verein deutscher Ingenieure, der die Fortbildung der bereits in der Praxis stehenden Fachgenossen zu einer seiner wichtigsten Aufgaben rechnet und bereits wiederholt vor dem Weltkrieg sog. Hochschulkurse in Verbindung mit deutschen Technischen Hochschulen erfolgreich durchgeführt hat, wird diese Einrichtung zum ersten Male nach dem Kriege in diesem Jahr wieder aufnehmen und in der Zeit vom 2.—12. April einen Hochschulkursus zusammen mit der Technischen Hochschule in Darmstadt veranstalten. In 10 Vortragsreihen werden einige der bedeutendsten Fragen der Energieerzeugung, -fortleitung und -verwendung behandelt werden. — Für die Teilnahme an den Vorträgen ist lediglich eine gute technische oder allgemein-wissenschaftliche Vorbildung Voraussetzung. Nähere Auskunft erteilt der Verein deutscher Ingenieure, Berlin NW 7, Ingenieurhaus. An diese Stelle sind auch Anmeldungen bis spätestens 28. Februar d. J. zu richten.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Braunschweig Dr. Martin Rusch für Physik, an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. F. Löbell für Mathematik, an der Technischen Hochschule Berlin Dr. H. Schmehl für Geodäsie.

Ernannt: Der Privatdozent am Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Berlin Dr. A. Gluschke zum a. o. Professor ebenda, der a. o. Professor an der Universität Freiburg i. Br. Dr. Wolfgang Krull zum ord. Professor der Mathematik an der Universität Erlangen, der a. o. Professor an der Technischen Hochschule München Dr. Josef Lense zum ord. Professor der angewandten Mathematik an derselben Hochschule, der Privatdozent an der Universität Berlin Dr. Karl Loewner zum a. o. Professor der Mathematik an der Universität Berlin, der Privatdozent an der Universität Göttingen Dr. Alexander Ostrowski zum ord. Professor der Mathematik an der Universität Basel, der Privatdozent an der Universität Göttingen Dr. Bartel Leendert van der Waerden zum ord. Professor der Mathematik an der Universität Groningen, der a. o. Professor an der Universität Innsbruck Dr. Leopold Vietoris zum ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Wien.

Angebote.

Patentingenieur gesucht

Physiker oder Ingenieur, der mit dem Gebiet der Hochfrequenztechnik (Elektronenröhren u. Verstärker) vertraut ist und Erfahrungen in der Bearbeitung von Patentsachen besitzt, von der Patentabteilg. einer Berliner Firma für baldigen Antritt gesucht.

Zuschriften unter S. H. 13 an den Verlag dieser Zeitschrift.

Promovierter Physiker,

möglichst lange Zeit Assistent an Technischer Hochschule oder Universität, für Wärme-physikalische Forschungs- und Betriebsarbeiten von großem Werk gesucht.

Angebote mit ausführlichem Lebenslauf u. Bildungsgang, Zeugnisabschriften, Bild, Gehaltsansprüchen und bestimmtem Eintrittstermin unter **Z. 3908** an „IHA" Annoncen-Expedition, Berlin W 9 erbeten.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Digitized by Google

Lib
APR 6 1929

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 13.70 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 11.20, im Ausland $ 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Reichsmark —.35, Beilagen mit Reichsmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Leitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 4 u. 5. Ausgegeben am 1. März 1929. Nr. 776-777. Printed in Germany 30. Jahrgang.

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

H. Benndorf, Über die experimentelle Erforschbarkeit der höheren Schichten der Atmosphäre. I. S. 97—115.

Originalmitteilungen:

G. v. Békésy, Zur Theorie des Hörens. Über die Bestimmung des einem reinen Tonempfinden entsprechenden Erregungsgebietes der Basilarmembran vermittelst Ermüdungserscheinungen. S. 115—125.

L. Vieth, Die Heitlersche Theorie der konzentrierten Lösungen. S. 126—139.

H. Bauer, Über Zerstreuung und Brechung der Materiewellen. S. 139 bis 142.

H. J. Seemann, Zur elektrischen Leitfähigkeit des Carborunds. S. 143 bis 144.

Personalien. S. 144.

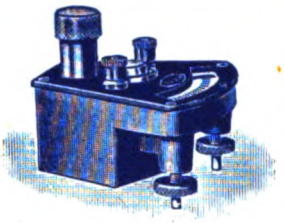
Stellenangebote. S. III.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Digitized by Google

NULL-INSTRUMENT

PHYWE



Drehspul-Galvanometer

mit Fadenaufhängung und Libelle
Innerer Widerstand 50 Ohm
Stromempfindlichkeit ca. 6×10^{-7} Ampere

Preis nur 50 RM

In jedem Laboratorium verwendbar!

Physikalische Werkstätten Aktiengesellschaft, Göttingen P.Z.
Zweigniederlassung:
BERLIN SO 36, Oranienstr. 183

Neuer Hauptkatalog für Physik erschienen

Wissenschaftliche Optik

aus

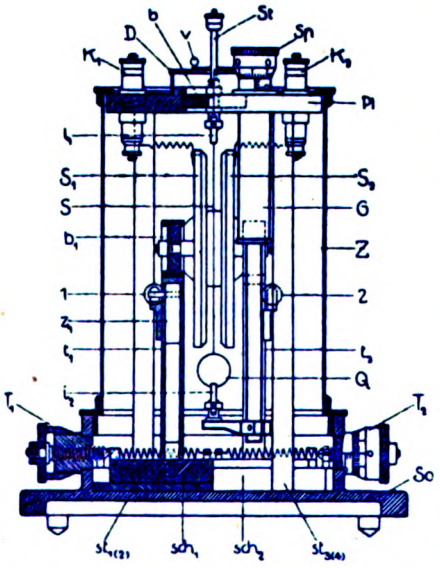
Kalkspat
Quarz
Flußspat
Gips u. Glimmer
Steinsalz
Glas

B. Halle Nachfl.

Optische Werkstätten
Berlin-Steglitz

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923. Seite 166—170

Katalog 30, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 4/5 | 1. März 1929 | 30. Jahrgang

Redaktionsschluß für Nr. 6 am 1. März 1929.

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

H. Benndorf, Über die experimentelle Erforschbarkeit der höheren Schichten der Atmosphäre. I. S. 97.

Originalmitteilungen:

G. v. Békésy, Zur Theorie des Hörens. S. 115.

L. Vieth, Die Heitlersche Theorie der konzentrierten Lösungen. S. 126.

H. Bauer, Über Zerstreuung und Brechung der Materiewellen. S. 139.

H. J. Seemann, Zur elektrischen Leitfähigkeit des Carborunds. S. 143.

Personalien. S. 144.

Stellenangebote. S. III.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Über die experimentelle Erforschbarkeit der höheren Schichten der Atmosphäre.

Von H. Benndorf.

I. Sondierung der Atmosphäre mittels Schallstrahlen.

§ 1. Allgemeiner Überblick.

Die merkwürdigen und auf den ersten Blick ganz unerklärlichen Erscheinungen, die sich beim Studium der Ausbreitung von Radiowellen gezeigt und ihre Ursache in der Beschaffenheit der Atmosphäre in Höhen über 80 km haben, hat das Interesse weiterer Kreise an der Beschaffenheit der Atmosphäre erweckt; es mag daher gerechtfertigt sein an dieser Stelle einen kurzen Überblick über die Methoden zu geben, die uns gegenwärtig zur Erforschung der Atmosphäre zur Verfügung stehen.

Die Erdatmosphäre besteht bekanntlich aus zwei ziemlich scharf getrennten Schichten, einer unteren, im Mittel bis etwa 12 km reichenden Turbulenzzone (Troposphäre) und der darüber lagernden Stratosphäre.

Die Troposphäre ist charakterisiert durch das Vorhandensein aufsteigender Luftströme, die durch die ungleichmäßige Erwärmung der Erde, durch die Sonnenstrahlung hervorgerufen sind und infolge adiabatischer Abkühlung eine Temperaturabnahme mit zunehmender Höhe hervorrufen. Infolge der stetigen Durchmischung ändert sich auch die Zusammensetzung der Luft in der Troposphäre nicht merklich mit der Höhe.

Da die obere Grenze der Troposphäre mit der Höhe, bis zu der gegenwärtig bemannte Luftfahrzeuge aufsteigen können, annähernd zusammenfällt, ist die physikalische Beschaffenheit der Troposphäre im wesentlichen bekannt, jedenfalls prinzipiell direkt der Beobachtung zugänglich.

Anders steht es mit der Stratosphäre. Aus Registrierballonaufstiegen kennen wir Temperaturverlauf und Feuchtigkeit nur bis etwa 30 km Höhe; die Luftströmungen sind mit Pilotballons bis etwa 20 km Höhe beobachtbar.

Was wir sonst über die Stratosphäre wissen, bzw. zu wissen glauben, beruht teils auf Folgerungen aus der Thermodynamik und der kinetischen Gastheorie, teils auf indirekten Schlüssen aus Beobachtungen von Phänomenen, die sich in ihr abspielen. Erfahrungen aus fast allen Gebieten der Physik müssen herangezogen werden, um solche Schlüsse zu ermöglichen.

Es ist natürlich nicht möglich, im Rahmen dieses Berichtes alle Daten zusammenzustellen, die sich auf die Stratosphäre beziehen; es sollen nur die wichtigsten Wege beschrieben werden, auf denen wir unsere Kenntnisse erlangt haben bzw. auf denen wir weitere zu erhalten hoffen dürfen. Eine kurze und hübsche Übersicht dieses Gebietes hat J. Bartels[1]) gegeben, auf die zur Ergänzung des unten Gesagten verwiesen wird[2]).

1. Grenze und Bewegungszustand der Atmosphäre. Durch Beobachtungen von C.

1) Naturwiss. **16**, 301, 1928.

2) Inzwischen ist ebenfalls von J. Bartels ein ausführlicher Artikel über die höchsten Atmosphärenschichten erschienen. Ergeb. d. exakt. Naturw. **7**, 114. 1928.

Digitized by Google

Störmer ist einwandfrei nachgewiesen, daß Nordlichter unter Umständen noch in 1000 km Höhe aufleuchten können, daß in dieser Höhe also noch merkliche Spuren von Materie vorhanden sein müssen. Hingegen folgt aus Überlegungen der kinetischen Gastheorie, daß eine Grenze der Atmosphäre nicht besteht, sondern daß sie kontinuierlich in ein äußerst verdünntes Weltraumgas übergeht. Während der Koeffizient der inneren Reibung μ der Luft von der Dichte ϱ unabhängig ist, wird die kinematische Zähigkeit $\nu = \mu/\varrho$ in den höheren Luftschichten außerordentlich groß, so daß Bewegungen der Luft, die nur durch Trägheitskräfte aufrecht erhalten werden, außerordentlich rasch abklingen müssen. Einige wenige Angaben über Windströmungen in der höheren Stratosphäre sind durch Beobachtungen der Rauchschweife von Meteoren und der leuchtenden Nachtwolken (80 km) gewonnen worden; auf der Nordhalbkugel scheinen zwischen 30 und 80 km Höhe Ostwinde, darüber hinaus Westwinde vorzuherrschen. Sollte sich die Wegenersche Hypothese bewahrheiten, daß die leuchtenden Nachtwolken aus Eiskristallen bestehen, müßte man annehmen, daß in den unteren Schichten der Stratosphäre noch vertikale Konvektionsströme auftreten können (Hochtroposphäre)[1]).

2. Temperatur der Atmosphäre. Messungen mit Registrierballons haben gezeigt, daß in den unteren Schichten der Stratosphäre bis etwa 30 km konstante Temperatur von etwa 220° abs. vorherrscht. Auf Grund einer, auf sehr vereinfachten Annahmen beruhenden und nicht ganz stringenten Theorie des Strahlungsgleichgewichtes haben die Meteorologen bis in die jüngste Zeit angenommen, daß die ganze Atmosphäre die Temperatur von 220° besitze. Indessen weisen neuere Tatsachen darauf hin, daß sich in 40—60 km eine Schichte warmer Luft (etwa 300 abs.) befindet. Zuerst haben dies Lindemann und Dobson[2]) auf Grund eines allerdings nicht voll überzeugenden Versuches einer Theorie der Meteore geschlossen; dagegen geben die Beobachtungen der Schallausbreitung, wie unten näher ausgeführt wird, einen sichereren Anhaltspunkt dafür. Die Existenz einer Ozonschichte in etwa 50 km Höhe, die neuere Beobachtungen wahrscheinlich gemacht haben, würde eine solche Temperaturzunahme physikalisch verständlich erscheinen lassen. Vegards Annahme, daß die grüne Nordlichtlinie an Stickstoffkristallen erregt wird, würde eine Temperatur von + 35° abs. in Nordlichthöhe erfordern; sie ist jedoch hinfällig geworden durch den Nachweis von Mc. Lennan und G. Cario[1]), daß die grüne Nordlichtlinie durch Sauerstoff hervorgerufen ist und durch die Arbeit von H. Pelzer[2]), die zeigt, daß aus thermodynamischen Gründen die Existenz von festem Stickstoff in der Atmosphäre nicht möglich ist. Es ergibt sich somit folgendes Bild des Temperaturzustandes der Atmosphäre. In der Troposphäre nimmt die Temperatur im Mittel angenähert linear ab bis auf etwa 220° abs., dann bleibt die Temperatur bis etwa 30 km Höhe konstant und steigt weiter oben ziemlich schnell bis zu einem Werte von 300° abs. (und darüber) in 40—60 km Höhe; wie der Temperaturverlauf weiter oben ist, ist unbekannt.

3. Druck, Dichte und Zusammensetzung der Atmosphäre. Kennt man Temperatur und Zusammensetzung der Atmosphäre und damit das mittlere Molekulargewicht μ der Luft in verschiedenen Höhen, so ergeben sich Druck und Dichte aus den Beziehungen

$$dp = -\varrho g\, dh \quad \text{und} \quad p = \frac{\Re}{\mu}\varrho T.$$

So lange es nicht gelingt Luftproben aus großer Höhe einzufangen, wird eine Bestimmung der Bestandteile der Luft nur auf spektroskopischem Wege zu gewinnen sein. Das Absorptionsspektrum der Atmosphäre sowie die Spektren des Nordlichtes und der Meteore können dazu dienen. Mit Sicherheit ist bis jetzt nur das Ozon durch sein Absorptionsspektrum, der Stickstoff und in 100 km Höhe noch minimale Spuren von O durch die grüne Nordlichtlinie nachgewiesen.

Die Zusammensetzung der Troposphäre ist bekannt; sie besteht, abgesehen von den Gasen, die in variablen Mengen vorkommen (H_2O, CO_2, O_3, NH_3, Stickoxyde), aus N_2, O_2, A, He, H_2 und Spuren der übrigen Edelgase in konstantem Mischungsverhältnis[3]). Die Meteorologen haben nun meist angenommen, daß in der Stratosphäre sogenanntes Diffusionsgleichgewicht herrscht, d. h. daß die Partialdichte der einzelnen Gase ihrem Molekulargewicht entsprechend nach dem Gesetz $z\varrho = \varrho_0 e^{-\frac{h}{H}}$ abnähme, so daß mit zunehmender Höhe immer mehr die leichten Gase vorherrschen müßten. Nun ist es aber fraglich geworden,

1) In jüngster Zeit hat C. Störmer auch irisierende Wolken in 27 km Höhe gemessen. Geofysiske Publikasjoner Vol. V, Nr. 2, 1927.

2) Proc. Roy. Soc. London (A) **106**, 138, 1924; **114**, 1, 1927; **115**, 515, 1927.

1) Zeitschr. f. Phys. **42**. 15, 1927.

2) Ann. d. Phys. **83**, 362, 1927.

3) Luftproben aus etwa 8000 m Höhe ergaben bei der Analyse einen relativen Zuwachs von He und H_2. O. Tetens, Ergebn. Aeron. Obs. Lindenberg 1910, S. 219, 227; A. Wigand, Physik. Zeitschr. **17**, 396, 1916; A. Konschegg, Met. Zeitschr. **29**, 480, 1912.

Digitized by Google

ob die unteren Schichten der Stratosphäre frei von vertikalen Konvektionsströmen sind (Hochtroposphäre) und es ist möglich, daß infolgedessen die untere Grenze des Diffusionszustandes höher hinauf verlegt werden muß. Chapman und Milne haben berechnet, daß es für die Zusammensetzung der Atmosphäre bis etwa 100 km Höhe ziemlich gleichgültig ist, in welcher Höhe der Diffusionszustand beginnt und ob in der Luft die leichten Gase *He*, H_2 vorhanden sind, daß dagegen die Zusammensetzung der Schichten über 100 km wesentlich von der Grenze des Diffusionsbereiches sowie davon abhängt, ob *He*, hauptsächlich aber ob H_2 ein integrierender Bestandteil der Atmosphäre ist. Es handelt sich um die Frage, sind die Spuren des H_2, die sich in der Troposphäre nachweisen lassen, sekundären Ursprunges, etwa durch gelegentliche Dissoziation aus dem Wasserdampf gebildet oder entsprechen sie der Partialdichte einer H_2-Atmosphäre in der untersten Schicht der Diffusionszone. Im letzteren Falle müßte man folgern, daß die hohen Schichten der Atmosphäre praktisch reiner Wasserstoff sind. An Stelle des Geokoroniums, das A. Wegener einst als leichtestes Gas der Atmosphäre angenommen hatte und dessen Existenz mit unseren heutigen Kenntnissen über die Bausteine der Materie kaum verträglich ist, wäre stark ionisierter, eventuell auch dissoziierter Wasserstoff anzunehmen. Ist kein Wasserstoff in der Atmosphäre, dann müßte man wohl schließen, daß das zweitleichteste Gas, Helium, vorwiegend in den hohen Luftschichten vorhanden ist. Gegenwärtig muß man die Frage der Zusammensetzung der Atmosphäre in hohen Schichten noch als ungeklärt bezeichnen.

4. Ionisationszustand, Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante der Stratosphäre. Noch ehe man die Faktoren kannte, die als Ionisatoren der Luft wirksam sind, haben Balfour Stewart (1882) und A. Schuster (1886) aus der täglichen Variation des erdmagnetischen Feldes erschlossen, daß in den hohen Luftschichten elektrische Ströme fließen müßten, die diese Variationen hervorrufen. Man nimmt gegenwärtig an, daß durch die Relativbewegung der höheren Luftschichten (hervorgerufen durch Erwärmung und Abkühlung, sowie durch die Ebbe und Flutbewegung der Atmosphäre) gegen das permanente Erdfeld in der stark ionisierten und daher gut leitenden Atmosphäre elektrische Ströme induziert werden, die die tägliche Variation des Erdfeldes hervorrufen. Unter Annahme plausibler Luftgeschwindigkeiten und einer Dicke der leitenden Schicht von 200 km berechnet sich ein Wert der Leitfähigkeit der Luft, der etwa 10^{13} mal größer ist als der der Luft am Erdboden. Daß die Luft der höheren Schichten stark ionisiert sein muß, können wir heutzutage daraus schließen, daß zumindesten zwei Ionisatoren (ultraviolettes Sonnenlicht und die Heßsche Höhenstrahlung) ständig wirksam sind, die deshalb eine hohe Ionisation hervorrufen, weil die Wiedervereinigungskonstante der Ionen bei geringer Gasdichte sehr klein ist; außerdem wirkt wohl, wenigstens zeit- und stellenweise, auch eine von der Sonne kommende Korpuskularstrahlung, die man als Ursache des Nordlichtes ansieht, ionisierend. Bei den großen Verdünnungen, um die es sich in den hohen Luftschichten handelt, muß man annehmen, daß die negativen Elektrizitätsträger freie Elektronen sind.

Diese Überlegungen werden auf das Beste gestützt durch die Erfahrungen, die man über die Ausbreitung der Radiowellen gemacht hat. Da über die Folgerungen, die aus der Art der Ausbreitung der elektrischen Wellen gezogen werden können, ausführlich in einer zweiten Mitteilung berichtet werden soll, sei hier nur erwähnt, daß die Existenz mindestens einer, nach unten zu ziemlich scharf begrenzten, gut leitenden Schicht in etwa 80—100 km Höhe (Heavisideschicht) sichergestellt ist und daß die Dichte der freien Elektronen in ihr der Größenordnung nach etwa 10^5 cm^{-3} betragen dürfte. Die Anwesenheit freier Elektronen bedingt auch eine Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante der Luft unter 1, was für die Art der Ausbreitung der Wellen von Einfluß ist.

5. Zusammenfassung. Überblickt man das Bild über die Beschaffenheit der hohen Luftschichten, das oben in großen Zügen entworfen worden ist, so muß man wohl staunen, wenn man bedenkt, wieviel über den Zustand der Atmosphäre durch scharfsinnige Kombination von Beobachtungen auf den verschiedensten Gebieten der Physik erschlossen worden ist. Es ist verblüffend, wenn durch ein Laboratoriumsexperiment nachgewiesen wird, daß in 100 km Höhe noch O_2 vorhanden sein muß und es ist auf den ersten Blick unverständlich, wie die Variation des magnetischen Feldes der Erde mit der Beschaffenheit der Atmosphäre zusammenhängen soll.

Über der Freude an dem Gefundenen darf man aber doch nicht außer Betracht lassen, wie lückenhaft das Bild ist, wieviel gerade von grundlegenden Fragen noch unbeantwortet sind und welche Unsicherheit unserem Wissen anhaftet. Viele Teile des errichteten Baues sind noch einem Kartenhaus vergleichbar, das ein kräftiger Windstoß umwerfen kann.

Trotz der geringen Sicherheit des erreichbaren Wissens werden sich aber nach wie vor Viele zur

Digitized by Google

Beschäftigung mit diesen interessanten Untersuchungen hingezogen fühlen, weil sie dem Spiel der Phantasie Raum lassen und Gelegenheit zu scharfsinnigen Kombinationen bieten. So ist zu hoffen, daß durch das Zusammenarbeiten Vieler unser Wissen rasch anwächst und zunehmend an Sicherheit gewinnt. Über besonders aussichtsreiche Wege der Forschung soll in dieser und einer folgenden Mitteilung berichtet werden.

§ 2. Über die Erforschung der Atmosphäre durch planmäßig angestellte Experimente.

Wie aus den Ausführungen des vorangehenden Abschnittes hervorgeht, sind fast alle Daten über die Stratosphäre aus gelegentlichen oder systematischen Beobachtungen von Erscheinungen gewonnen worden, die natürlichen Vorgängen in der Atmosphäre ihre Entstehung verdanken; man ist also zeitlich und räumlich durchaus abhängig von dem, was die Natur freiwillig bietet. Bedenkt man noch, daß viele Phänomene wie z. B. Nordlichter oder Meteore, ganz unvorhersehbar eintreten, so sieht man leicht ein, um wieviel rascher man in der Erforschung der Stratosphäre weiterkommen kann, wenn es gelingt, willkürlich auf künstlichem Wege Vorgänge in der Atmosphäre zu erzeugen und diese dann zu beobachten. Man kann dann immer den jeweils zweckmäßigsten Zeitpunkt für das Experiment wählen und hat die Möglichkeit, die Beobachtungsapparate sorgfältig anzupassen und vorzubereiten und eine größere Anzahl von Beobachtern heranzuziehen.

Es gibt nun jetzt schon 3 solche experimentelle Methoden und zwar

a) Schießversuche mit weittragenden Kanonen,

b) Sondierung der Atmosphäre mit Schallstrahlen,

c) Sondierung der Atmosphäre mit Radiowellen,

von denen die letzten beiden bereits systematisch verwendet werden. Vielleicht wäre hier noch zu erwähnen, daß die Konstruktion von Raketen, die Meßapparate in 40—60 km Höhe bringen, heute nicht mehr so ganz aussichtslos zu sein scheint.

Die Geschosse des weittragenden Geschützes, das Deutschland im Weltkrieg verwendet hat, müssen mindestens Höhen von 40 km erreicht haben. Systematisch angestellte Schießversuche mit solchen Geschützen würden also die Möglichkeit bieten, Aufschluß über die Dichte der Luft in diesen Höhen zu gewinnen und dadurch würde man wieder Rückschlüsse auf die dort herrschende Temperatur ziehen können. Ob gegenwärtig in Deutschland oder in anderen Staaten bereits genügende Daten über solche Schießversuche vorliegen, weiß ich nicht, wenn ja, so wäre es außerordentlich interessant, wenn diese der wissenschaftlichen Bearbeitung freigegeben würden.

Nun komme ich zum eigentlichen Gegenstande dieses Berichtes, der eingehenderen Besprechung der Methode der Schallstrahlen- und Radiowellen-Sondierung der Atmosphäre sowie der wichtigsten Resultate, die ihre Anwendung bisher gezeitigt hat.

Der vorliegende erste Teil beschäftigt sich ausschließlich mit den Schallstrahlen, während ein zweiter über die Radiowellen später folgen soll.

§ 3. Theorie der Ausbreitung von Schallwellen in ruhender Luft.

Die allgemeine Theorie der Fortpflanzung von Wellen in inhomogenen Medien ist in den verschiedensten Zweigen der Physik wiederholt behandelt worden. Hier handelt es sich um einen verhältnismäßig einfachen Spezialfall, nämlich um die Fortpflanzung von longitudinalen Wellen in einem parallelgeschichteten Medium. Da die Distanzen bei Schallmessungen nur einige hundert Kilometer betragen, genügt es auch, die Schichtung als eben zu betrachten. Die Fortpflanzung des Schalles in der Atmosphäre ist wiederholt behandelt worden[1]), am übersichtlichsten wohl von R. Emden[2]).

Die Laplacesche Formel für die Schallgeschwindigkeit in einem Gas

$$c^2 = \varkappa \frac{p}{\varrho} = \varkappa \Re \frac{T}{\mu} \qquad (1)$$

gilt auch für ein Gasgemisch, wenn $\varkappa$ dessen Verhältnis der spezifischen Wärmen und μ sein nach der Mischungsregel aus den Komponenten berechnetes Molekulargewicht bedeutet. Da die Atmosphäre sicher bis in 60 km Höhe bis auf verschwindende Spuren von Helium nur aus zweiatomigen Gasen besteht, ist $\varkappa = 1 \cdot 40$ zu setzen und als konstant anzunehmen. Setzt man den Zahlenwert für die allgemeine Gaskonstante $\Re$ ein, so ergibt sich aus (1) für die Schallgeschwindigkeit in der Luft die numerische Formel:

$$c = 108 \sqrt{\frac{T}{\mu}}\, m/\mathrm{sec}. \qquad (2)$$

1) Siehe Literaturverzeichnis in A. Wegeners Artikel „Akustik der Atmosphäre" in Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik V_1, 195, 11. Aufl. 1928.

2) Met. Zeitschr. **35**, 13, 74, 114, 1918.

Digitized by Google

Da ferner auch μ bis etwa 30 km Höhe sich nur sehr wenig ändert und erst dann langsam abzunehmen beginnt, kann man für μ in erster Annäherung den Bodenwert $\mu_0 = 29$ einsetzen und erhält dann die einfachere Formel:

$$c = 20\sqrt{T}\ m/\text{sec} \qquad (2')$$

zur Abschätzung der Schallgeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur.

In der Atmosphäre nimmt die Temperatur im Durchschnitt bis etwa 12 km nahe linear mit der Höhe ab, und bleibt dann auf -55^0 C (218^0 abs.) bis 30 km Höhe konstant. Wie sich die Temperatur in Höhen über 30 km ändert, ist noch nicht genügend sicher bekannt. Aus den Schallversuchen muß vorläufig geschlossen werden, daß sie wieder ansteigt und zwischen 40 und 60 km Höhe bis zum Bodenwert angewachsen ist. Infolge dieses Temperaturzustandes der Luft muß auch die Schallgeschwindigkeit bis zur Grenze der Troposphäre abnehmen und in den untersten 20 km der Stratosphäre konstant bleiben.

Um die Gleichung eines Schallstrahles abzuleiten, greifen wir drei dünne horizontale Luftschichten mit den Schallgeschwindigkeiten c_1, c_2, c_3 heraus; wenn wir statt des in der Optik üblichen Einfallswinkels zur Festlegung des Strahlenganges gegen die Horizontale den Emergenzwinkel e benützen, so läßt sich das Brechungsgesetz anschreiben:

$$\frac{\cos e_1}{\cos e_2} = \frac{c_1}{c_2}, \frac{\cos e_2}{\cos e_3} = \frac{c_2}{c_3},$$

oder auch

$$\frac{\cos e_1}{c_1} = \frac{\cos e_2}{c_2} = \frac{\cos e_3}{c_3} \text{ usw.} = \text{konst.} \qquad (3)$$

Diese Konstante hat für jeden Strahl einen bestimmten Wert und sei Strahlparameter genannt. Es läßt sich leicht zeigen, daß die Gleichung (3) auch bestehen bleibt, wenn man zu einem Medium mit kontinuierlich variabler Schallgeschwindigkeit übergeht.

Erleidet die Temperatur an einer Stelle einen Sprung von T_1 auf $T_2 = T_1 + \Delta T$, so nimmt auch die Schallgeschwindigkeit sprungweise von c_1 auf c_2 zu. In diesem Falle kann Totalreflexion eintreten. Der Grenzwinkel e_t bestimmt sich aus der Gleichung

$$\frac{\cos e_t}{c_1} = \frac{1}{c_2} \quad \text{zu} \quad \cos e_t = \frac{c_1}{c_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} = 1 - \frac{\Delta T}{2T_1}.$$

Für $T_1 = 273^0$ ergeben sich für

ΔT	2^0	5^0	10^0	die Grenzwinkel
e_t	4, 9^0	7, 7^0	10, 8^0.	

In den folgenden Betrachtungen sollen Temperatursprünge außer acht gelassen werden, da sie ja immer durch rasche kontinuierliche Übergänge ersetzt gedacht werden können.

Wenn wir die Schallquelle in der Höhe z_0 liegend annehmen, und den Emergenzwinkel, unter dem ein Schallstrahl die Schallquelle verläßt, mit e_0 bezeichnen, so gilt für die Schallgeschwindigkeit c in einer beliebigen Höhe z über der Erde

$$\frac{\cos e}{c} = \frac{\cos e_0}{c_0} = \alpha. \qquad (4)$$

Setzen wir zur Vereinfachung die Schallgeschwindigkeit in der Höhe der Schallquelle $c_0 = 1$ und bezeichnen also mit c das Verhältnis der Schallgeschwindigkeit in der Höhe z zur Schallgeschwindigkeit in der Höhe der Schallquelle, dann wird der Strahlparameter α numerisch gleich dem Kosinus des Emergenzwinkels e_0. In folgender Tabelle sind die zu 10 Strahlparametern zwischen 0 und 1 gehörigen Werte des Emergenzwinkels angegeben.

Tabelle I.

α	$\frac{1}{\alpha}$	e_0
1.0	1,0	0
0.9	1,11	26^0
0.8	1,25	37^0
0.7	1,43	45^0
0,6	1,67	53^0
0.5	2,00	60^0
0.4	2,50	66^0
0,3	3,33	72^0
0,2	5,00	78^0
0.1	10,00	84^0
0.0	∞	90^0

Bezeichnet ds ein Bogenelement des Schallstrahles, so gilt, wenn die z-Achse vertikal nach oben gerichtet ist und die xz-Ebene mit der Vertikalebene zusammenfällt, in der sich der Schallstrahl fortpflanzt:

$$\cos e = \alpha \cdot c = \frac{dx}{ds} \qquad (5')$$

$$\sin e = \sqrt{1 - \alpha^2 c^2} = \frac{dz}{ds} \qquad (5'')$$

$$\operatorname{tg} e = \frac{\sqrt{1 - \alpha^2 c^2}}{\alpha c} = \frac{dz}{dx} \qquad (5''')$$

und die Krümmung der Strahlkurve (R = Krümmungsradius) berechnet sich aus $Rde = ds$ zu:

$$\frac{1}{R} = -\alpha \frac{dc}{dz}. \qquad (6)$$

Digitized by Google

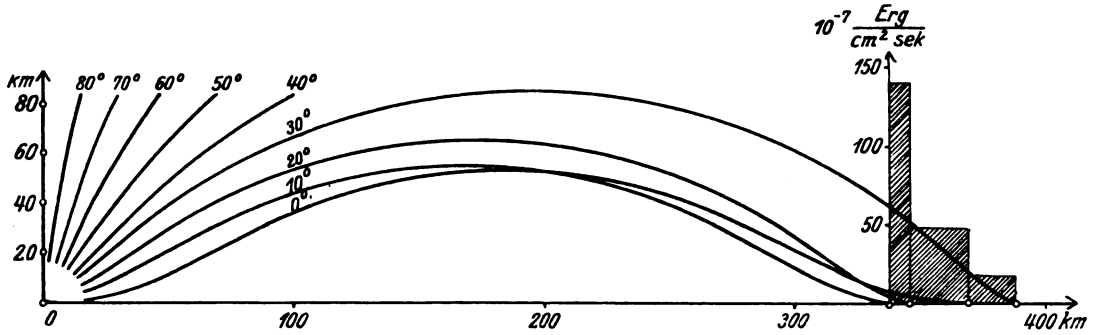


Fig. 1.

Schallstrahlen in Luft unter den Voraussetzungen:

$z_0 = 0$ km	$T_0 = 273$	$c_0 = 330$	lineare Abnahme
$z_1 = 12$ „	$T_1 = 218$	$c_1 = 296$	konstant
$z_2 = 30$ „	$T_2 = 218$	$c_2 = 296$	
$z_3 = 60$ „	$T_3 = 293$	$c_3 = 342$	lineare Zunahme
$z_4 = 90$ „	$T_4 = 376$	$c_4 = 388$	

Schalldichte $d_\alpha^{\alpha+10}$ (schraffiert)

$d_0^{10} = 28 \cdot 8 \cdot 10^{-7}$ Erg/cm² sec
$d_{10}^{30} = 111 \cdot 2 \cdot 10^{-7}$ „
$d_{20}^{30} = 17 \cdot 6 \cdot 10^{-7}$ „

wenn die ausgestrahlte Energie/sec 1 KW beträgt.

Aus Gleichung (4) und (6) ersieht man, daß in Gebieten, wo die Schallgeschwindigkeit mit der Höhe abnimmt, wie z. B. in der Troposphäre, der Strahl nach oben gekrümmt ist. In Gebieten konstanter Geschwindigkeit wie in der isothermen Zone der Stratosphäre ist er eine Gerade, und nur dort, wo die Schallgeschwindigkeit nach oben zunimmt, ist der Strahl nach abwärts gekrümmt.

In Fig. 1 sind die von einer in der Erdoberfläche liegenden Schallquelle austretenden Schallstrahlen gezeichnet unter der Annahme, daß die Schallgeschwindigkeit von 330 m/sec, entsprechend einer Temperatur $T = 273^0$ an der Erdoberfläche, in 12 km Höhe auf 296 m/sec ($T = 218^0$) linear absinkt, dann bis 30 km Höhe konstant bleibt und weiterhin bis 90 km Höhe linear bis zum Wert 388 m/sec ($T = 376^0$) anwächst. Da die Fig. 1 nicht beansprucht, ein Abbild der Wirklichkeit zu sein, sondern im Gegenteil (siehe § 6) zeigen soll, daß man sich mit den gemachten Angaben von der Wirklichkeit entfernt, ist der Einfachheit der Konstruktion wegen ein weiteres lineares Anwachsen der Schallgeschwindigkeit von 60—90 km zugrunde gelegt.

Die Differential-Gleichung der Strahlkurve ergibt sich aus 5‴, wenn man c als Funktion der Höhe als gegeben betrachtet; sie lautet:

$$dx = \frac{\alpha\, dz}{\sqrt{\frac{1}{c^2} - \alpha^2}}. \qquad (7)$$

Für den Fall, daß die Temperatur linear mit der Höhe abnimmt, $T = T_0\left(1 - \frac{z}{H}\right)$ wird $\frac{1}{c^2} \sim \frac{1}{1 - \frac{z}{H}}$. Die Integration liefert in diesem Fall als Bahnkurve eine Zykloide, die die Schallquelle unter dem Winkel e_0 verläßt und entstanden gedacht werden kann durch Abrollung eines Kreises vom Radius $\frac{H}{\alpha^2}$ auf einer in der Höhe H zur X-Achse parallel verlaufenden Geraden.

Diese Zykloide kann in erster Näherung durch eine Parabel, oder mit einer für die Praxis meist ausreichenden Genauigkeit durch einen Kreis vom Radius $r = \frac{2H}{\cos e_0}$ approximiert werden.

Lineare Temperatur-Abnahme mit der Höhe ist natürlich nur eine erste Annäherung an den wirklichen Temperaturverlauf. Ist dieser in der Troposphäre durch Drachen- und Registrierballon-Aufstiege bekannt, so läßt sich c als Funktion von z graphisch darstellen und die Gleichung (7) graphisch integrieren; oder aber man zerlegt die Atmosphäre in so dünne Schichten, daß innerhalb der einzelnen Schichten genügend genau eine lineare Abnahme von c mit z angenommen werden darf; dann läßt sich die Strahlkurve aus einzelnen Kreisbögen zusammensetzen. Wichtig ist noch hervorzuheben, daß die Krümmung der Bahn der Schallstrahlen von dem Absolutbetrag der Schallgeschwindigkeit nicht abhängig ist, dagegen von $\frac{dc}{dz}$. Von besonderem Interesse für die Erklärung der äußeren Hörbarkeitszone (siehe w. u.) sind nun aber jene Schallstrahlen, die oberhalb der isothermen Zone, also oberhalb von 30 km wieder nach abwärts gebogen werden. Dies kann nur eintreten, wenn die Schallgeschwindigkeit aus irgendeinem Grunde mit der Höhe wieder zunimmt.

Ein Schallstrahl mit dem Parameter α wird nach Gleichung (4) in einer Höhe horizontal verlaufen ($e = 0$), in der die Schallgeschwindigkeit

Digitized by Google

den Wert $c_m = \frac{1}{\alpha}$ erreicht; ist $\frac{1}{c} = \varphi(z)$ als Funktion von z bekannt, dann ist auch $z = \psi\left(\frac{1}{c}\right)$ gegeben, und die Maximalhöhe, die der Strahl erreicht, als $z_m = \psi(\alpha)$ berechenbar. Die Krümmung der Bahn an dieser Stelle ist $\frac{1}{R} = -\alpha\left(\frac{dc}{dz}\right)_{z=z_m}$. Nach Erreichen des höchsten Punktes seiner Bahn verläuft der Strahl nach abwärts und der absteigende Ast ist ein Spiegelbild des aufsteigenden; er erreicht die Höhe der Schallquelle unter demselben Winkel, unter dem er von ihr ausgegangen ist.

Nun läßt sich auch leicht die Reichweite Δ und die Laufzeit T eines solchen Strahles berechnen; es ist nach (7), wenn wir zur Vereinfachung die Höhe der Schallquelle $z_0 = 0$ setzen:

$$\Delta = 2x_m = 2\alpha \int_0^{z_m} \frac{dz}{\sqrt{\frac{1}{c^2} - \alpha^2}} = 2\alpha\Phi(\alpha) \qquad (8)$$

und aus

$$dt = \frac{ds}{c} = \frac{1}{c^2}\frac{dx}{\alpha}$$

ergibt sich

$$T = 2\int_0^{z_m} \frac{\frac{1}{c^2}\,dz}{\sqrt{\frac{1}{c^2} - \alpha^2}} = 2\Psi(\alpha), \text{ da } z_m = \Psi(\alpha) \text{ ist.} \qquad (9)$$

Eliminiert man aus (8) und (9) α, so erhält man eine Beziehung, die in der Form $T = F(\Delta)$ geschrieben werden kann, den analytischen Ausdruck für die sogenannte Laufzeitkurve (ein Ausdruck, der aus der Seismik herübergenommen ist).

Die Laufzeitkurve stellt auch diejenige Beziehung dar, die am einfachsten aus empirischen Schallmessungen zu gewinnen ist. Beobachtet man in verschiedenen Entfernungen Δ_1, Δ_2 . . . von der Schallquelle die Eintrittszeiten des Schalles und damit sind ja auch die Laufzeiten T_1, T_2 . . . der Schallstrahlen gegeben, wenn die Abgangszeit des Schalles bekannt ist, und trägt die Δ als Abszissen, die T als Ordinaten auf, so erhält man die Laufzeitkurve, wie eine solche in Fig. 2 abgebildet ist. Aus der Laufzeitkurve läßt sich auch unmittelbar der Strahlparameter bzw. der Winkel, unter dem ein Schallstrahl die Erde wieder trifft, ermitteln. Es ist

$$\alpha = \frac{dT}{d\Delta} = \frac{\cos e_0}{c_0}, \qquad (10)$$

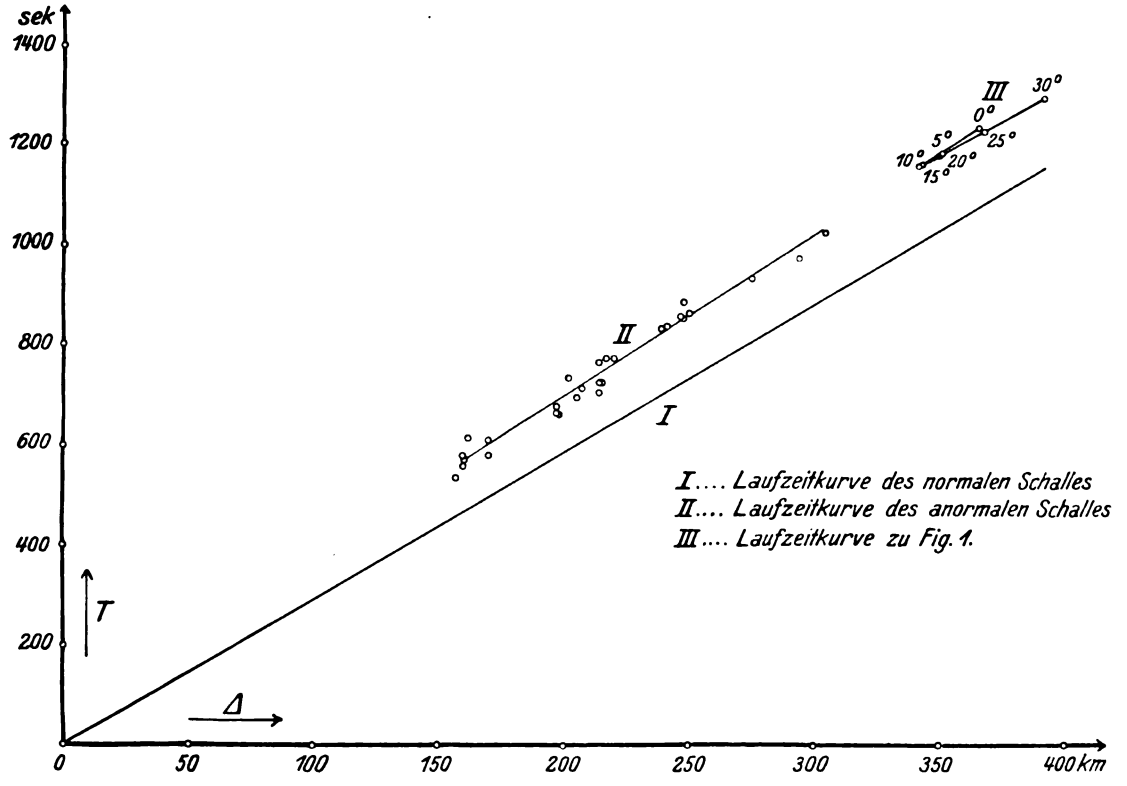


Fig. 2.

Digitized by Google

wie sich aus Betrachtung der Fig. 3 unmittelbar ergibt. Sind B_1 und B_2 zwei Beobachtungsorte in der Schallrichtung in der Entfernung Δ_1 und $\Delta_2 = \Delta_1 + d\Delta$ von der Schallquelle und S_1 und S_2 zwei benachbart einfallende Schallstrahlen, von denen S_2 um dT später in B_2 eintrifft, dann ist die Strecke $AB_2 = c_0 dT$ und daher die Beziehung (10) erfüllt.

Eine genügend genau ermittelte empirische Laufzeitkurve vorausgesetzt, läßt sich also für jede Entfernung Δ eines Punktes, in dem das Eintreffen des Schalles beobachtet wird, der Schallparameter α des dort eintreffenden Strahles ermitteln, und damit aussagen, daß die Schallgeschwindigkeit im Scheitelpunkt dieses Strahles den Wert $c_m = \frac{c_0}{\cos e_0} = \frac{1}{\alpha}$ haben muß. Gelingt es nun noch, für jeden herabkommenden Strahl die Scheitelhöhe zu ermitteln, dann ist die

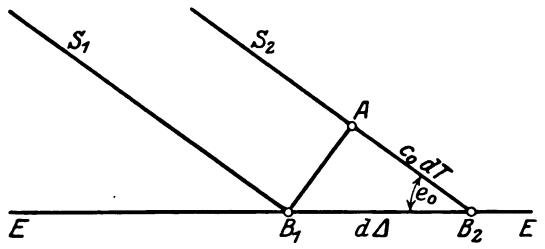


Fig. 3.

Aufgabe der Schallstrahlungssondierung gelöst, die Schallgeschwindigkeiten in den verschiedenen Höhen der Stratosphäre und damit $\frac{T}{\mu}$ zu bestimmen.

Es mag noch hervorgehoben werden, daß es Verteilungen der Schallgeschwindigkeit gibt, bei der zwei Schallstrahlen, die unter verschiedenen Winkeln die Schallquelle verlassen, dieselbe Reichweite und dieselbe Laufzeit haben, daß also ein Brennpunkt entsteht, oder aber daß zwei Strahlen dieselbe Reichweite haben, aber nacheinander eintreffen, in welchem Falle man eine Verdopplung des Knalles hören würde, ein Fall, der, wie es scheint, öfters beobachtet worden ist.

Fassen wir nun zusammen, was die Theorie der Schallausbreitung in einer windstillen Atmosphäre ergibt. Liegt die Schallquelle in der Erdoberfläche, so gehen alle Schallstrahlen in nach aufwärts gekrümmten Bahnen von ihr fort und, wenn man von der Beugung absieht, gibt es auf der Erde keine Hörbarkeitszone in der Umgebung der Schallquelle. Haben die Schallstrahlen die untere Grenze der Stratosphäre erreicht, so pflanzen sie sich in der isothermen Zone, also mindestens bis 30 km Höhe, geradlinig fort. Was dann mit ihnen geschieht, hängt davon ab, wie sich die Schallgeschwindigkeit weiterhin verändert. Sollen Strahlen zur Erde herabgebogen werden, was zur Erzeugung einer äußeren Hörbarkeitszone notwendig ist, dann muß die Schallgeschwindigkeit oberhalb von 30 km wieder wachsen und ihren Bodenwert erreichen oder überschreiten.

Dieser Idealfall vollkommen ruhender Luft ist natürlich in Wirklichkeit nie erfüllt, weshalb untersucht werden muß, welchen Einfluß der Wind auf den Gang der Schallstrahlen nimmt. Dies soll in Anlehnung an die Untersuchung von R. Emden[1]) im folgenden Abschnitt geschehen.

§ 4. Theorie der Ausbreitung der Schallwellen in bewegter Luft.

Hier gestalten sich die Verhältnisse viel komplizierter als in ruhender Luft, weil die Richtung des Schallstrahles (Fortpflanzungsrichtung der Energie) nicht mehr mit der Wellennormale zusammenfällt.

Um die Betrachtung zunächst möglichst zu vereinfachen, nehmen wir den Fall an, daß der Wind überall in derselben Richtung, z. B. nach Osten wehe und seine Stärke nur eine Funktion der Höhe z sei. Wir verlegen den Ursprung des Koordinatensystems in die Schallquelle, legen die positive X-Achse nach Osten in die Windrichtung und die positive Y-Achse nach Norden und betrachten zunächst nur die Schallbewegung in der XZ-Ebene.

1. Schallbewegung in einer Vertikalebene, die durch die Schallquelle in der Windrichtung verläuft. Wir betrachten zunächst ein kleines Stück AB, Fig. 4, einer Wellen-

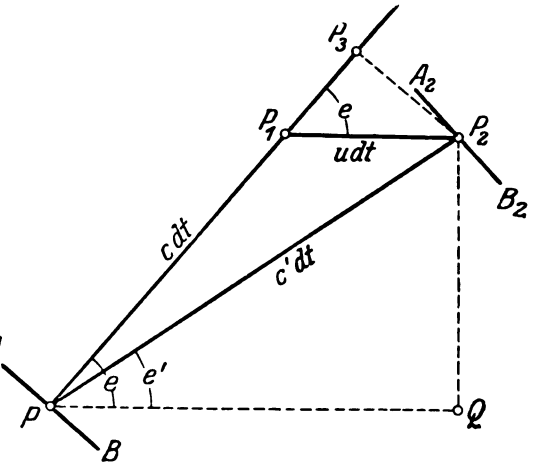


Fig. 4.

1) Met. Zeitschr. 35, 13, 1918.

Digitized by Google

fläche, die zu einer bestimmten Zeit t durch einen Punkt P (x, z) eines Schallstrahles geht. Dieses Element der Wellenfläche bewegt sich nun mit der Schallgeschwindigkeit c in der Richtung der Wellennormalen und mit der Windgeschwindigkeit u in der X-Richtung, so daß sein Mittelpunkt P im Zeitpunkt $t + dt$ nach P_2 $(x + dx, z + dz)$ gelangt ist; PP_2 stellt also die Richtung des Schallstrahles vor. Der Winkel zwischen Normale und Horizontale sei e, der zwischen Strahl und Horizontale e'.

Aus Fig. 4 ergeben sich zunächst unmittelbar folgende Beziehungen.

Die Strahlgeschwindigkeit c' ergibt sich zu:

$$c' = \sqrt{c^2 + u^2 + 2uc\cos e}; \qquad (11)$$

die Geschwindigkeit, mit der sich das Element der Wellenfläche in der Richtung der Normalen fortbewegt hat, die „Normalengeschwindigkeit" c_n, repräsentiert durch die Strecke PP_3 zu:

$$c_n = c + u\cos e \qquad (12)$$

Der Neigungswinkel e' des Strahles hängt mit dem Neigungswinkel e der Normalen durch die Gleichung

$$\operatorname{cotg} e' = \frac{PQ}{QP_2} = \frac{c\cos e + u}{c\sin e} = \operatorname{cotg} e + \frac{u}{c}\cdot\frac{1}{\sin e} \qquad (13)$$

zusammen, aus der für jeden Punkt des Strahles aus dem Neigungswinkel des Strahles e' die Neigung der Normalen e berechnet werden kann und umgekehrt. Man sieht auch aus (13), daß der Winkel zwischen Strahl und Normale $e - e'$ nur von dem Verhältnis $\eta = u/c$ abhängt. Um ein anschauliches Bild von dem Winkel zwischen Strahl und Normale zu geben, ist in Fig. 5 $e - e'$ als Funktion von e für die Werte $\eta = 0{,}1$ und $\eta = 0{,}01$ graphisch dargestellt. Außerdem enthält Tabelle II die entsprechenden Zahlenwerte. Die Winkel e' bzw. e sind die Winkel, die Strahl und Normale in der Richtung der Fortpflanzung genommen mit der positiven X-Achse einschließen.

Tabelle II.

e	$\eta = 0{,}01$		$\eta = 0{,}1$		$\eta = 0{,}5$		$\eta = 1{,}0$	
	e'	$e-e'$	e'	$e-e'$	e'	$e-e'$	e'	$e-e'$
0	0,0	0,0	0 0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	9,9	0.1	9,1	0,9	6,8	3,2	5,0	5,0
20	19.8	0,2	18,2	1,8	13,4	6 6	10,0	10,0
30	29,7	0.3	27,4	2,6	20,1	9,9	15,0	15,0
40	39,6	0.4	36,6	3.4	26,9	13,1	20.0	20,0
50	49.5	0,5	45,9	4,1	33,8	16.2	25,0	25.0
60	59,5	0,5	55.3	4,7	40,9	19.1	30,0	30,0
70	69.5	0.5	64,8	5,2	48,1	21,9	35 0	35.0
80	79,5	0,5	74,5	5,5	55 6	24,4	40,0	40.0
90	89.4	0,6	84,2	5,8	63,8	26,2	45,0	45,0
100	99,4	0,6	94,3	5,7	71,7	28,3	50,0	50.0
110	109,4	0.6	104.5	5,5	80.5	29,5	55.0	55,0
120	119 5	0,5	114.9	5.1	90,0	30.0	60,0	60,0
130	129.6	0,4	125,3	4,7	100,5	29 5	65,0	65,0
140	139.7	0.3	136,0	4,0	112,5	27,5	70.0	70,0
150	149.8	0,2	146,9	3.1	126,1	23.9	75,0	75 0
160	159.8	0,2	157,8	2,2	142,1	17.9	80 0	80 0
170	169,9	0.1	168,9	1,1	167 3	9,7	85,0	85.0
180	180.0	0,0	180.0	0.0	180,0	0.0	90.0	90 0

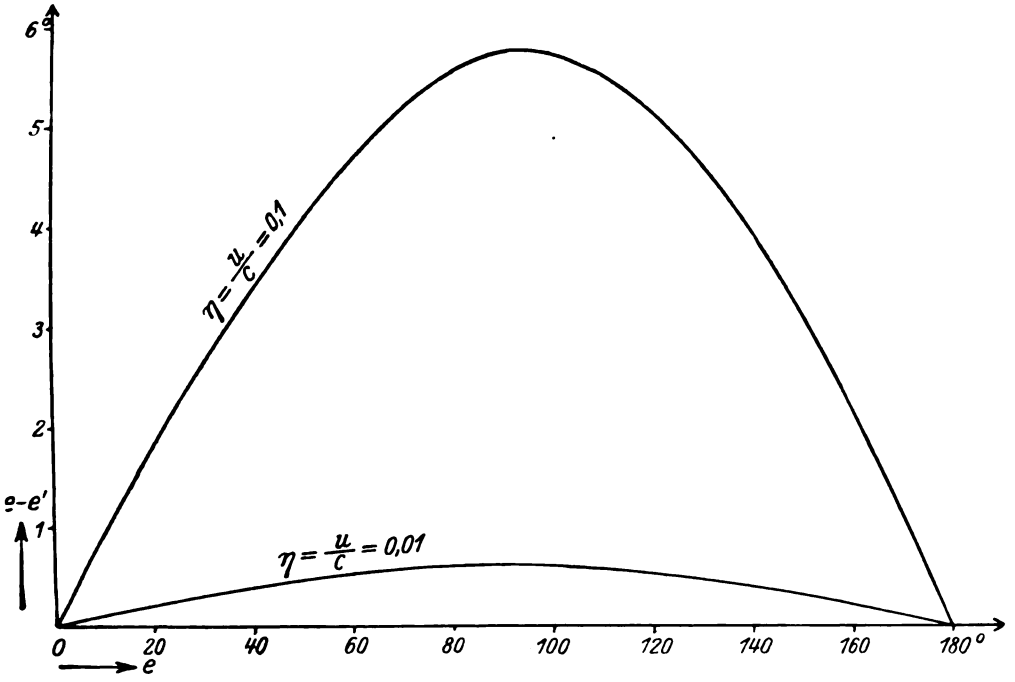


Fig. 5.

Digitized by Google

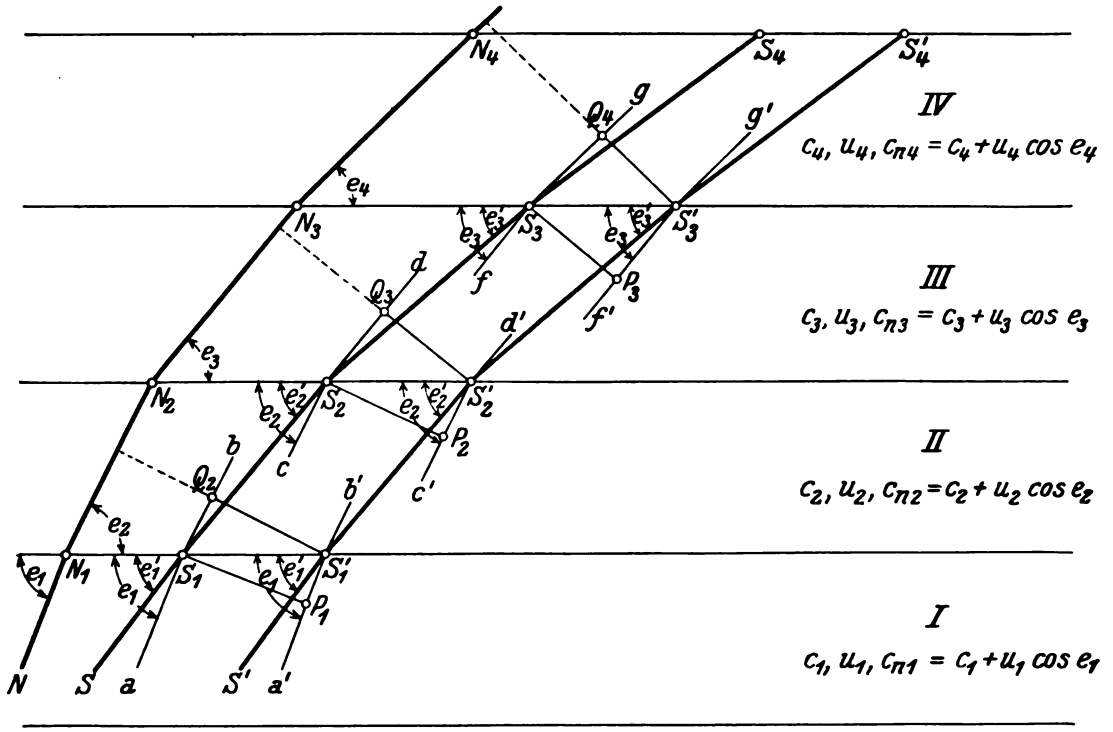


Fig. 6.

Um das Brechungsgesetz der Schallstrahlen zu ermitteln, gehen wir von Fig. 6 aus. I, II, III, IV sind gleich dicke, horizontale Luftschichten, in denen Schall-, Wind- und Normalengeschwindigkeit die Werte $c_1, u_1, c_{n1} = c_1 + u_1 \cos e_1$, usw. haben sollen. S, S_1, S_2 . . . . . und S', S'_1, S'_2 . . . . . stellen zwei benachbarte Schallstrahlen vor. aS_1, bzw. $a'S'_1$ seien die zugehörigen Wellennormalen in I, $S_1 b$ und cS_2 bzw. $S'_1 b'$ und $c'S'_2$ die Normalen in II usw.

Betrachten wir nun die Wellenfläche $S_1 P_1$. Während der Zeit, in der sich die Wellenfläche in I von P_1 nach S'_1 mit der Normalengeschwindigkeit c_{n1} fortbewegt hat, ist sie in II von S_1 nach Q_2 fortgeschritten, mit der Normalengeschwindigkeit c_{n2}; es verhält sich also $\frac{P_1 S_1'}{S_1 Q_2}$ wie $\frac{c_{n1}}{c_{n2}}$. Da nun $P_1 S_1' = S_1 S_1' \cos e_1$ und $S_1 Q_2 = S_1 S_1' \cos e_2$, ist $\frac{c_{n1}}{c_{n2}} = \frac{\cos e_1}{\cos e_2}$ oder $\frac{c_{n1}}{\cos e_1} = \frac{c_{n2}}{\cos e_2}$. Das gleiche gilt an den übrigen Trennungsflächen $\frac{c_{n2}}{\cos e_2} = \frac{c_{n3}}{\cos e_3} \cdots$ usw. Es ist also längs eines Strahles der Quotient $\frac{c_n}{\cos e} = \frac{c_{n0}}{\cos e_0} = \frac{1}{\alpha}$ konstant, wobei c_{n0} und e_0 die Werte dieser Größen in unmittelbarer Nähe der Schallquelle bedeuten und α wieder als Parameter eines bestimmten Schallstrahles bezeichnet werden kann.

Wir können also

$$\frac{c_n}{\cos e} = \frac{c}{\cos e} + u = \frac{c_0}{\cos e_0} + u_0 = \frac{1}{\alpha} \qquad (14)$$

als das Brechungsgesetz der Normalen längs eines Schallstrahles bezeichnen. Es ist formal aus dem Brechungsgesetz, das wir in § 3 gefunden haben, zu erhalten, wenn c durch c_n ersetzt wird.

Wir können uns aber auch einen Normalenzug $N N_1 N_2 N_3 N_4$ Fig. 6, konstruiert denken, dessen Teilstrecken in den einzelnen Schichten parallel zu den Normalen des Strahles $S S_1 S_2 S_3 S_4$ gezogen sind. Für diesen Normalenzug gilt natürlich auch Gleichung (14). Dieser Normalenzug ist daher durch denselben Parameter α charakterisiert und möge der dem Strahle $S S_1 S_2 S_3 S_4$ zugeordnete Normalenzug heißen.

Auch hier können wir unmittelbar den Grenzübergang zu einem Medium machen, in dem c und u kontinuierlich variieren. Auch für dieses gilt das Brechungsgesetz Gl. (14). In diesem Falle wird der Strahl eine kontinuierliche gekrümmte Kurve und ebenso der Normalenzug. Denken wir uns in den einzelnen Punkten eines bestimmten herausgegriffenen Strahles Tangentialebenen an die Wellenflächen gelegt, dann ist

Digitized by Google

der zugeordnete Normalenzug eine senkrechte Trajektorie dieser Tangentialebenen. Es ist vielleicht nicht unwichtig hervorzuheben, daß dieser Normalenzug nicht identisch ist mit irgendeiner senkrechten Trajektorie der Wellenflächen, die wir im Gegensatz zum Normalenzug einfach als Normale bezeichnen wollen.

Wir können also z. B. von der Schallquelle ausgehend einen Normalenzug, der die Schallquelle unter dem Neigungswinkel e_0 verläßt, gezeichnet denken. Diesem Normalenzug zugeordnet ist ein Strahl, der die Schallquelle unter dem Winkel e_0' verläßt, der sich aus e_0 nach Gl. (13) berechnen läßt, wenn für e e_0 eingesetzt wird.

Dem Normalenzug kommt keine direkte physikalische Bedeutung zu, er wird nur verwendet, weil es sich einfacher mit ihm operieren läßt.

Das Brechungsgesetz der Schallstrahlen würde man erhalten, wenn man sich aus Gl. (13) $\cos e$ als Funktion von e' ausrechnen und diesen Wert in Gl. (14) einsetzen würde; es empfiehlt sich dies nicht explizite zu tun, weil die Formel ganz unübersichtlich ausfallen würde, sondern aus dem Neigungswinkel e des Normalenzuges in einer bestimmten Höhe z auf den Neigungswinkel e' des zugeordneten Strahles in derselben Höhe nach Gl. (13) zu schließen.

Die Krümmung des Normalenzuges ergibt sich analog wie in § 3

$$\frac{1}{R} = -\frac{\cos e}{c_n}\cdot\frac{dc_n}{dz} = -\alpha\frac{dc_n}{dz}. \qquad (15)$$

Der Normalenzug ist also nach aufwärts gebogen, wenn c_n mit z zunimmt, nach abwärts, wenn c_n mit z abnimmt. Das gleiche gilt vom zugeordneten Strahl.

Die Bedingung dafür, daß der Normalenzug an einer Stelle eine horizontale Tangente besitzt, ist $e = 0$, $\cos e = 1$ und daher

$$c_n = c + u = \frac{1}{\alpha} = \frac{c_0}{\cos e_0} + u_0. \qquad (16)$$

Wenn $e = 0$ ist, wird auch $e' = 0$, d. h. der Strahl verläuft in derselben Höhe wie sein zugeordneter Normalenzug horizontal.

Wächst $c_n = c + u\cos e$ an einer Stelle sprungweise, dann kann Totalreflexion eintreten; die Bedingung dafür liefert Gl. (14). Seien c_2, u_2 die Geschwindigkeiten oberhalb der Sprungstelle, c_1, u_1 unterhalb von ihr, dann muß $c_2 + u_2 = \frac{c_1}{\cos e_1} + u$, sein oder:

$$u_2 - u_1 = \Delta u = \frac{c_1}{\cos e_1} - c_2, \qquad (17)$$

wo Δu den Windsprung bezeichnet. Nimmt man an, daß an dieser Stelle die Schallgeschwindigkeit keinen Sprung erleidet, c_1 also gleich c_2 wird, so ergibt Gl. (17) den Neigungswinkel, den der Normalenzug haben muß, damit bei einem vorgegebenem Windsprung Totalreflexion des Normalenzuges und somit auch des Strahles eintritt.

Man findet mit $c_1 = c_2 = 330$ m/sec für:

Δu	1,25	4,95	11,6 m/sec
e	5^0	10^0	15^0

Die Differentialgleichung des Normalenzuges finden wir in folgender Weise. Aus (14) folgt:

$$\cos e = \frac{\alpha c}{1-\alpha u} \qquad (18')$$

$$\sin e = \sqrt{1-\left(\frac{\alpha c}{1-\alpha u}\right)^2} \qquad (18'')$$

$$\operatorname{tg} e = \sqrt{\left(\frac{1-\alpha u}{\alpha c}\right)^2 - 1} \qquad (18''')$$

und daher die Differentialgleichung des Normalenzuges

$$\frac{dz}{dx} = \operatorname{tg} e = \sqrt{\left(\frac{1-\alpha u}{\alpha c}\right)^2 - 1}. \qquad (19)$$

Ist c und u als Funktion von z gegeben, so läßt sich für jeden Wert des Parameters α der betreffende Normalenzug berechnen.

Die Differentialgleichung des Strahles erhält man aus (13), wenn für $\cos e$ und $\sin e$ die Werte 18′ und 18″ eingesetzt werden. Es ergibt sich:

$$\frac{dx}{dz} = \operatorname{cotg} e' = \frac{1+\frac{u}{c}\frac{1-\alpha u}{\alpha c}}{\sqrt{\left(\frac{1-\alpha u}{\alpha c}\right)^2 - 1}} \qquad (20)$$

als Differentialgleichung des Strahles.

Sind also $c = f_1(z)$ und $u = f_2(z)$ als Funktion von z bekannt, so ergibt Gleichung (16) $f_1(z_m) + f_2(z_m) = \frac{1}{\alpha}$; löst man diese Gleichung nach z_m auf, so erhält man die Scheitelhöhe z_m des Strahles.

Ganz analog wie in § 3 kann dann Reichweite und Laufzeit eines Strahles mit dem Parameter α berechnet werden.

Vergleicht man Gl. (19) mit Gl. (7) so sieht man, daß dem Ausdruck $\frac{1}{c}$ in (7), in (20) der Ausdruck $\frac{1-\alpha u}{c}$ entspricht, woraus man erkennt, daß bei bewegter Luft der Normalenzug eines Schallstrahles mit dem Parameter α dieselbe Gestalt hat, wie ein Schallstrahl mit demselben Parameter in ruhender Luft, wenn $\frac{1-\alpha u}{c}$ für die

Digitized by Google

bewegte Luft dieselbe Funktion von z ist wie $\frac{1}{c}$ für ruhende Luft. Es kann daher auch bei konstanter oder bei aufwärtszu abnehmender Schallgeschwindigkeit ein Herabbiegen der Schallstrahlen eintreten, wenn die entsprechende Zunahme des Windes mit der Höhe eintritt.

2. Schallbewegung quer zum Winde. Noch verwickelter gestalten sich die Verhältnisse, wenn wir die Schallfortpflanzung in Richtungen untersuchen, die mit der Windrichtung einen Winkel einschließen. Um gleich den ganz allgemeinen Fall zu behandeln setzen wir voraus, daß die Luft zwar überall nur horizontal strömt, lassen aber eine Winddrehung mit der Höhe zu. Wir nehmen also an, daß neben der X-Komponente u des Windes, auch eine Y-Komponente v vorhanden sei, die beide nur Funktionen von z sind und als solche gegeben sind.

Um hier die entsprechenden Formeln zu gewinnen, betrachten wir einen Punkt S_1 (x, y, z) (Fig. 7) eines beliebigen Schallstrahles in einer

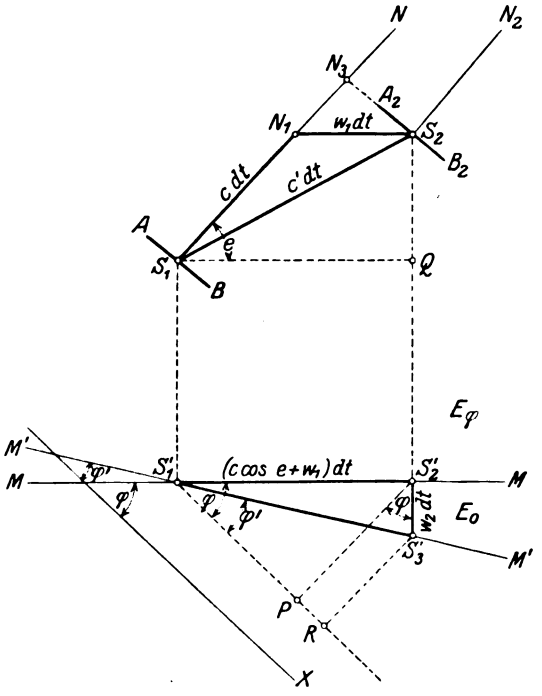


Fig. 7.

Höhe z, bestimmen dort die Richtung der Wellennormalen und legen durch diese Normale eine Vertikalebene E_φ, die mit der positiven X-Achse den Winkel φ einschließen möge.

Hierauf zerlegen wir die Windgeschwindigkeit $w = \sqrt{u^2 + v^2}$ in zwei Komponenten; eine in die Ebene E_φ fallend w_1, die andere senkrecht dazu w_2.

Es wird dann offenbar:

$$w_1 = u \cos \varphi + v \sin \varphi \qquad (21')$$

$$w_2 = u \sin \varphi - v \cos \varphi . \qquad (21'')$$

Das Strahlelement ds', das von S_1 ausgeht, wird, solange $w_2 \neq 0$ ist, nicht in die E_φ-Ebene fallen, sondern nach der Seite, nach der w_2 gerichtet ist, aus ihr heraustreten; der Strahl ist keine ebene sondern eine doppelt gekrümmte Kurve. Es wird daher eine Vertikalebene $E_{\varphi'}$, die durch S_1 und ds' gelegt wird, ein anderes Azimut haben als E_φ; der Winkel zwischen X-Achse und $E_{\varphi'}$ sei φ'.

Um nun den Winkel φ' zu ermitteln, gehen wir von Fig. 7 aus. Der obere Teil von Fig. 7 ist in der E_φ liegend zu denken, der untere in der XY-Ebene. $A\,B$ stelle ein Element ω der Wellenfläche vor, das sich bei ruhender Luft mit der Geschwindigkeit c in der Richtung der Normalen S_1N bewegen würde. Tritt noch die Windkomponente w_1 hinzu, so gelangt es nach A_2B_2, sein Mittelpunkt nach S_2, die Normale S_2N_2 bleibt in der E_φ-Ebene. Die Windkomponente w_2 bewirkt eine Verschiebung des Wellenflächenelementes parallel mit sich selbst senkrecht aus der Zeichenebene heraus, wodurch zwar das Azimut des Strahlelementes aber nicht das der Normalen geändert wird.

Nun betrachten wir den unteren Teil der Fig. 7; S_1' ist die Projektion von S_1 auf die XY-Ebene E_0. $M\,M$ sei der Schnitt von E_φ mit E_0, S_2' die Vertikalprojektion von S_2 (Fig. 7 oben) auf E_0. Es ist dann die Strecke $S_1'S_2' = (c \cdot \cos e + w_1)\,dt$. Durch Einwirkung von w_2 wird der Mittelpunkt von ω von S_2 (Fig. 7 oben) um den Betrag $w_2\,dt$ nach S_3 (in der Fig. 7 nicht gezeichnet, da über der Papierebene liegend) verschoben; S_3' (Fig. 7 unten) sei die Projektion von S_3 auf E_0. Es ist daher $S_1'S_3'$ (Fig. 7 unten) die Projektion des Strahlenelementes ds' auf E_0 und $M'M'$ der Schnitt von $E_{\varphi'}$ mit E_0.

Aus der Fig. 7 können wir direkt ablesen:

$$\operatorname{cotg} \varphi' = \frac{S_1'R}{R.S_3'} = \frac{(c \cos e + w_1) \cos \varphi + w_2 \sin \varphi}{(c \cos e + w_1) \sin \varphi - w_2 \cos \varphi}$$

$$= \frac{c \cos e \cos \varphi + u}{c \cos e \sin \varphi + v} . \qquad (22)$$

Die Gleichung gestattet, das Azimut φ' des Strahlelementes ds' zu berechnen, wenn e und φ gegeben ist.

Der Neigungswinkel e' von ds' ergibt sich:

$$\operatorname{cotg} e' = \frac{S_1'S_3'}{S_2Q} = \frac{c \cos e + w_1}{\cos (\varphi - \varphi')} \cdot \frac{1}{c \sin e} , \qquad (23)$$

Digitized by Google

da, wie man aus Fig. 7 entnimmt $S_1'S'_3 \cos(\varphi - \varphi') = (c \cos e + w_1)\, dt$ und $S_2 Q = c \cdot \sin e\, dt$ ist.

Aus dem Vorangehenden ergibt sich, daß die den einzelnen Punkten eines bestimmten Strahles zugeordneten Normalen sämtlich parallel der Ebene E_φ verlaufen. Wir können daher, wie im vorangehenden Abschnitt in der Ebene E_φ oder noch besser in einer, durch den Ursprung (Schallquelle) gehenden und zu E_φ parallelen Vertikalebene $E_{\varphi 0}$ einen Normalenzug zeichnen, der dem hervorgehobenen Strahl zugeordnet ist und vor dem Strahl den Vorzug besitzt, eine ebene Kurve zu sein. Für diesen Normalenzug gilt wieder das Brechungsgesetz (14), nur daß jetzt für u w_1 einzusetzen ist. Wir erhalten so:

$$\frac{c_n}{\cos e} = \frac{c}{\cos e} + w_1 = \frac{c_0}{\cos e_0} + w_{10} = \frac{1}{\alpha} = \text{konst.} \tag{24}$$

Dabei ist $w_{10} = u_0 \cos\varphi_0 + v_0 \sin\varphi_0$ und der Index o bezieht sich auf die Werte der Größen bei der Schallquelle; α möge wieder als Parameter des Normalenzuges und des ihm zugeordneten Strahles bezeichnet werden.

Um nun den Strahlengang berechnen zu können, gehen wir von einem bestimmten Normalenzug aus, der von der Schallquelle ausgeht und sie im Azimut φ_0 und unter dem Neigungswinkel e_0 verläßt; er liegt in einer Vertikalebene durch den Ursprung, die mit der X-Achse den Winkel φ_0 einschließt.

Sein Parameter ergibt sich aus (24) zu:

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{c_0}{\cos e_0} + u_0 \cos\varphi_0 + v_0 \sin\varphi_0 . \tag{25}$$

Der Neigungswinkel des Normalenzuges in der Höhe z ergibt sich dann aus Gl. (24) als:

$$\cos e = \frac{\alpha c}{1 - \alpha w_1} \tag{26}$$

und daraus

$$\operatorname{cotg} e = \frac{\frac{\alpha c}{1-\alpha w_1}}{\sqrt{1 - \left(\frac{\alpha c}{1-\alpha w_1}\right)^2}} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1-\alpha w_1}{\alpha c}\right)^2 - 1}} . \tag{27}$$

Da nun für den Normalenzug

$$dz = c \sin e\, dt \tag{28'}$$

$$dy = c \cos e \sin\varphi_0\, dt \tag{28''}$$

$$dx = c \cos e \cos\varphi_0\, dt \tag{28'''}$$

ist, ergeben sich die folgenden Differentialgleichungen für den Normalenzug:

$$\frac{dx}{dz} = \operatorname{cotg} e \cos\varphi_0 = \frac{\cos\varphi_0}{\sqrt{\left(\frac{1-\alpha w_1}{\alpha c}\right)^2 - 1}} \tag{29'}$$

$$\frac{dy}{dz} = \operatorname{cotg} e \sin\varphi_0 = \frac{\sin\varphi_0}{\sqrt{\left(\frac{1-\alpha w_1}{\alpha c}\right)^2 - 1}} \tag{29''}$$

$$\frac{dx}{dy} = \operatorname{cotg}\varphi_0 = \text{konst.} \tag{29'''}$$

Sind nun u, v, c als Funktionen von z gegeben, so ist auch $\left(\frac{1-\alpha w_1}{\alpha c}\right)^2$ eine gegebene Funktion von z, so daß sich aus den Gl. (29) die Gestalt des Normalenzuges ermitteln läßt.

Analog finden wir die Differentialgleichungen des Strahles, da für den Strahl:

$$dz = c' \sin e'\, dt \tag{30'}$$

$$dy = c' \cos e' \sin\varphi'\, dt \tag{30''}$$

$$dx = c' \cos e' \cos\varphi'\, dt \tag{30'''}$$

ist,

$$\frac{dx}{dz} = \operatorname{cotg} e' \cos\varphi' \tag{31'}$$

$$\frac{dy}{dz} = \operatorname{cotg} e' \sin\varphi' \tag{31''}$$

$$\frac{dx}{dy} = \operatorname{cotg}\varphi' . \tag{31'''}$$

In diesen Gleichungen ist nun noch φ' und e' als Funktion von z, α und φ_0 auszudrücken. Gl. (26) gibt zunächst cos e als Funktion von z; setzt man diesen Wert in (22) ein, so erhält man $\operatorname{cotg}\varphi'$ und damit auch $\cos\varphi'$ und $\sin\varphi'$ als Funktion von z, α und φ_0. Geht man mit den gefundenen Werten in Gl. (23) ein, so ergibt sich schließlich auch $\operatorname{cotg} e'$ als Funktion von z, α und φ_0, womit die Aufgabe, die Bahn des Schallstrahles zu finden, prinzipiell gelöst ist.

Es läßt sich nun auch die Laufzeit T und die Reichweite Δ eines Strahles und damit auch die scheinbare Fortpflanzungsgeschwindigkeit $\frac{\Delta}{T}$ des Schalles ermitteln. Diesbezüglich sei auf die oben zitierte Arbeit von R. Emden verwiesen. Man findet dort auch eine Reihe von Beispielen ausgerechnet und durch sehr instruktive Zeichnungen illustriert, aus denen man einen lebhaften Eindruck davon gewinnt, in wie mannigfaltiger Weise der Wind auf den Schallstrahlengang einwirken kann.

Bei dem Problem, die Schallstrahlen zur Sondierung der Stratosphäre zu verwenden, kommt es darauf an, die Schallgeschwindigkeit in ver-

Digitized by Google

schiedenen Höhen zu ermitteln. Gelingt es z. B. für einen bestimmten Schallstrahl, dessen Parameter α und φ_0 man ermittelt hat, die Scheitelhöhe z_m zu finden, für die e' und daher auch $e = 0$ werden muß, dann ergibt sich aus (24) $c + w_1 = \frac{1}{\alpha}$. Kennt man die Windgeschwindigkeit in dieser Höhe, so ist auch c und damit die Temperatur T gegeben.

Das allgemeine Problem, den Einfluß des Windes auf die Schallfortpflanzung in Rechnung zu ziehen, ist, wie man aus den Ausführungen dieses Paragraphen ersieht, ziemlich verwickelt. In der Anwendung wird es einigermaßen dadurch vereinfacht, daß die gewöhnlich auftretenden Windgeschwindigkeiten klein gegen die Schallgeschwindigkeit sind. Für die Krümmung des Strahles kommt es nicht so sehr auf die Absolutwerte von Wind- und Schallgeschwindigkeit an, als auf deren Gradienten mit der Höhe, was für die praktische Anwendbarkeit der Theorie ganz besonders zu beachten ist.

§ 5. Ergebnisse der Beobachtungen über die Ausbreitung des Schalles, soweit sie mit dem Ohr gemacht sind.

Nachdem in den vorigen beiden Paragraphen die Grundlagen für eine theoretische Behandlung der Schallausbreitung dargelegt worden sind, soll in diesem Abschnitt in großen Zügen eine Übersicht der Beobachtungsresultate gegeben werden, soweit sie ohne instrumentelle Hilfsmittel bloß mit dem Ohr erhalten worden sind.

Die zunächst höchst überraschende Tatsache, daß in der weiteren Umgebung einer genügend starken Schallquelle Gebiete auftreten können, in denen der Schall nicht gehört wird (Zone des Schweigens), während in weiterer Entfernung der Schall wieder gehört, und zwar sehr deutlich gehört wird, ist erst seit etwa 25 Jahren bekannt. Sie war es, die das Interesse am eingehenden Studium der Schallausbreitung erweckte und sie hat dazu geführt, von einer „abnormalen" Schallausbreitung zu sprechen. Diese Bezeichnung ist auch in neueren Arbeiten beibehalten worden, obwohl man jetzt erkannt hat, daß es sich um eine typische, immer auftretende und daher durchaus normale Erscheinung handelt.

Das Beobachtungsmaterial ist größtenteils durch zufällige Beobachtungen von Detonationen gewonnen worden, wobei als Schallquellen der Kanonendonner, zufällige Explosionen und absichtlich eingeleitete Sprengungen, Meteordetonationen, Vulkanausbrüche und der Gewitterdonner in Betracht kommen.

Die einzelnen Beobachtungen, die sich meist nur auf eine recht ungenaue Zeitangabe und eine Beschreibung des Charakters des wahrgenommenen Knalles beschränken, wurden gesammelt und statistisch verarbeitet. Man ist immer wieder erstaunt, wenn man sieht, wie sich aus diesem recht mangelhaften Material doch durch die große Zahl der Beobachtungen ganz deutliche Gesetzmäßigkeiten erschließen lassen.

Werden die Beobachtungen einer Detonation in einer Karte aufgetragen, so zeigt sich, wenn die Beobachtungen genügend zahlreich sind, folgendes typische Bild. Um die Schallquelle gruppieren sich die Beobachtungen wegen der großen Intensität des Knalles begreiflicherweise am dichtesten; an diese innere Zone der Hörbarkeit schließt sich ein Gebiet, aus dem gar keine oder nur ganz vereinzelte Schallmeldungen vorliegen, die Zone des Schweigens, an die sich, weiter nach außen, meist ziemlich scharf einsetzend, die äußere Hörbarkeitszone anschließt. Nur in vereinzelten Fällen fehlt die Zone des Schweigens vollkommen, trotzdem macht sich das Vorhandensein einer anders gearteten äußeren Hörbarkeitszone dadurch bemerkbar, daß die Schallmeldungen von einer gewissen Grenze an plötzlich eine um etwa 1 Minute vergrößerte Laufzeit ergeben.

Während die innere Hörbarkeitszone (mittlerer Radius etwa 50 km) teils durch Beugung, teils durch Windeinfluß zustande kommt, ist das Auftreten der äußeren Hörbarkeitszone (zwischen 100 und 200 km Entfernung von der Schallquelle) durch Strahlen bedingt, die aus großen Höhen der Atmosphäre herabgelangen; aus diesem Grunde ist gerade das Studium der äußeren Hörbarkeitszone von besonderer Bedeutung für die spezielle Aufgabe, die uns hier interessiert. Eine sehr übersichtliche Darstellung des gesamten Beobachtungsmateriales gibt A. Wegener[1]) in seinem Artikel „Akustik der Atmosphäre", der auch ein ziemlich vollständiges Literaturverzeichnis enthält, auf das hier verwiesen wird. A. Wegener faßt die gefundenen Gesetzmäßigkeiten mit folgenden Worten zusammen:

„Die äußere Hörbarkeitszone ist eine mit größter Regelmäßigkeit in Europa, in Japan und am Äquator, also vermutlich in allen Breiten auftretende Erscheinung."

„In der Regel ist sie, wenigstens für das Ohr, nicht als geschlossener Ring, sondern nur als Sektor desselben von variablem Zentriwinkel ausgebildet. Zentriwinkel von mehr als 180°, bei denen also der Schall an diametral gegenüberliegenden Stellen gehört wurde, sind aber in einer Reihe von Fällen zur Beobachtung ge-

1) Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik V_1, 171, 11. Aufl. 1928.

Digitized by Google

langt (Cotopaxi, Vergiate, Jüterbog, Moskau), und in mehreren Fällen ist auch die Ausbildung eines geschlossenen Ringes nachgewiesen oder wahrscheinlich gemacht (Moskau, Jüterbog). Wenn der Zentriwinkel kleiner ist, so bildet doch stets der Innenrand der Außenzone einen Kreisbogen um die Schallquelle als Zentrum, jedenfalls lassen sich systematische Abweichungen von dieser Anordnung bisher nicht erkennen."

„Wie A. Wegener gezeigt hat, variiert der Zentralabstand der Außenzone stark mit der Jahreszeit. In Europa und Japan liegt ihr Innenrand im Januar und Februar bei etwa 110, im August bei etwa 190 km Zentralabstand. Die Zone größter Intensität fällt nicht mit diesem Innenrande zusammen, sondern liegt im Januar und Februar bei etwa 125, im Juli und August bei etwa 230 km Zentralabstand. Fassen wir diese Zone maximaler Intensität als Brennlinie auf, so hätten wir innerhalb dieser Brennlinie noch eine Beugungszone, die im Winter 15, im Sommer 40 km breit ist."

„Es scheint ferner nach A. Wegener, daß in Europa und Japan im Winter vorwiegend der östliche, im Sommer vorwiegend der westliche Teil des Ringes in Erscheinung tritt. Damit harmoniert auch die schon früher von Whipple gemachte Beobachtung, daß im Kriege der Kanonendonner der Westfront im Winter auf deutscher, im Sommer auf französischer Seite auf große Entfernung hörbar war."

„Die Alpen sind nicht imstande, die Schallstrahlen abzufangen, welche die äußere Hörbarkeitszone bilden (Vergiate). Die Windverhältnisse in der Troposphäre haben keinen erkennbaren Einfluß auf die Entstehung der Außenzone oder auf das Azimut des in Erscheinung tretenden Sektors (Wiener-Neustadt u. a.)."

„In einigen Fällen zeigen sich Andeutungen einer zweiten Außenzone der Hörbarkeit im doppelten Zentralabstand des Intensitätsmaximums der ersten Außenzone. Bei sehr großer Schallintensität (Krakatau) verwischt sich die Zoneneinteilung."

Zu erwähnen wäre noch, daß häufige Verdopplung und Verdreifachung des ankommenden Knalles meist im Verlauf eines Bruchteiles einer Sekunde gehört worden sind, was darauf schließen läßt, daß zwei Schallstrahlen, die verschiedene Wege gegangen sind, an einen Ort hingelangen können.

So wichtig nun diese Beobachtungen auch waren, um einen Überblick über das ganze Erscheinungsgebiet zu gewinnen, so wenig reichen sie aus, um eine erfolgreiche Sondierung der Atmosphäre mittelst Schallstrahlen zu ermöglichen. Hier mußte erst die experimentelle Methode einsetzen, von der der nächste Abschnitt handelt.

§ 6. Methoden und Resultate des experimentellen Studiums der Schallausbreitung.

Bei einer experimentellen Untersuchung der Schallausbreitung wird eine künstlich erzeugte Explosion als Schallquelle verwendet und der Schall mit selbst registrierenden Empfangsapparaten aufgezeichnet. Die Vorteile dieser Methode sind auf der Hand liegend. Erstens ermöglicht sie exakte Zeitbestimmungen sowohl des Zeitpunktes der Explosion, als des Eintreffens des Schalles und damit die Festlegung einer genauen Laufzeitkurve. Ferner können die Registrierapparate an geeigneten Orten und in geeigneter Gruppierung aufgestellt und vor allem kann ein günstiger Zeitpunkt gewählt werden und man ist in die Lage versetzt, zur verabredeten Zeit, das für die Schallausbreitung in Betracht kommende Gebiet meteorologisch zu durchforschen.

Es ist daher ein höchst dankenswertes Unternehmen gewesen, daß die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft beträchtliche Mittel zur Anstellung solcher Versuche bereitgestellt hat. Bei den Versuchen der Notgemeinschaft, deren Resultate für die Zeit vom 1. VI. 1923 — 30. IX. 1926 jetzt endlich veröffentlicht sind[1]), dienten Sprengungen von Militärmunition, die unschädlich gemacht werden mußte, als Schallerreger. Zur Aufnahme wurden verschiedene Typen von Apparaten (Frankfurt, Göttingen, Potsdam, Lindenberg)[1]), gebaut, die teils mechanisch in Ruß, teils optisch registrierten. Es wurden dabei entweder Membranen (z. B. in ein Fenster eingespannt) oder leichtbeweglich aufgehängte Kolben oder Platten verwendet, die durch den Schalldruck in Bewegung versetzt wurden; die Bewegung wird entsprechend vergrößert aufgezeichnet. Besondere Verbreitung hat der von Kühl in Potsdam gebaute Apparat gefunden, bei dem der bewegliche Teil aus einem Plättchen besteht, das an einem Torsionsdraht aufgehängt ist. Die Registriergeschwindigkeit betrug etwa 1 cm/sec, die Zeitmarkierung war auf mindestens 0,5 sec genau. Die Verwendung verschiedener Apparatentypen erwies sich als störend bei der Bearbeitung der Beobachtungsergebnisse, weil zwar die Eintrittszeiten einwandfrei ermittelt werden konnten, dagegen nicht Form und Amplitude der Schwingung.

Ein Teil dieses Beobachtungsmateriales ist bearbeitet worden, und zwar von G. Angenheister, E. Wiechert und B. Gutenberg.

G. Angenheister[2]) beschäftigt sich zunächst

1) H. Hergesell und P. Duckert, Die Arbeiten des preuß. aeronautischen Observatoriums bei Lindenberg XVI, Wiss. Abh., Heft B, 1927.

2) Zeitschr. f. Geophys. **1**, 315, 1925; **2**, 88. 1926; Met. Zeitschr. **43**, 467, 1926.

Digitized by Google

mit der Aufstellung von Laufzeitkurven und der Festlegung der mittleren „scheinbaren Oberflächengeschwindigkeit" $\frac{\Delta}{T}$, für welche Größe E. Wiechert den Namen „Überführungsgeschwindigkeit" vorgeschlagen hat und findet folgende allgemeine Gesetzmäßigkeiten.

Die normale Schallausbreitung (innere Hörbarkeitszone) erfolgt mit einer Geschwindigkeit, die der Lufttemperatur am Boden entspricht und durchwegs zwischen 330—340 m/sec liegt; ihr Auftreten war unter Umständen bis 340 km nachzuweisen.

Die anormale Schallausbreitung erfolgt mit einer Überführungsgeschwindigkeit, die nur zwischen 280 und 300 m/sec liegt und stets kleiner ist, als die Schallgeschwindigkeit am Boden; sie wurde beobachtet in einem Intervall 157—310 km. Die Laufzeiten können in verschiedenen Azimuten verschieden sein (es wurden in entgegengesetzter Richtung Differenzen bis zu 35 sec beobachtet). Die Wetterlage kann im Verlauf weniger Stunden die Laufzeit um einige sec ändern. Es erfolgen bei den Registrierungen oft markante Einsätze in Zwischenräumen von wenigen Sekunden hintereinander. Bei Sprengungen, die in 5 Minuten Zwischenräumen vorgenommen wurden, wiederholt sich das Bild der Aufzeichnung an ein und demselben Ort überraschend genau.

Wie im § 3 ausgeführt wurde, ist die scheinbare Oberflächengeschwindigkeit $\frac{d\Delta}{dT}$ gleich der Scheitelgeschwindigkeit c_m des herabkommenden Strahles. Angenheister findet für eine mittlere Laufzeitkurve, berechnet aus dem Mittel aller Beobachtungen, bei der sich die Windeinflüsse wenigstens teilweise kompensieren, für $\Delta = 245$ km, $\frac{d\Delta}{dt} = c_m = 350$ m/sec und schätzt durch eine Überschlagsrechnung die entsprechende Scheitelhöhe zu $z_m = 37$ km. Da die Schallgeschwindigkeit in der isothermen Zone der Stratosphäre (11—30 km) der Temperatur von 218° entsprechend 296 m/sec beträgt, würde nach Angenheister folgen, daß die Schallgeschwindigkeit innerhalb eines Höhenintervalles von 7 km von 296 auf 350 m/sec anwächst.

E. Wiechert[1]) hat sich in drei Arbeiten mit der Diskussion der Schallmessungen der Notgemeinschaft beschäftigt. Er verwendet hauptsächlich die Mittelwerte der Beobachtungen von Stationen, die in gleicher Entfernung, aber entgegengesetzter Richtung von der Schallquelle liegen, um den Windeinfluß möglichst auszuschalten.

Wiechert nimmt an, daß die Schallstrahlen bis 30 km so verlaufen, wie es dem bekannten Temperaturgang entspricht (lineare Abnahme der Temperatur in der Troposphäre, konstante Temperatur von 218° in der Stratosphäre bis 30 km). Über die Schallgeschwindigkeit in den Schichten oberhalb von 30 km macht er probeweise verschiedene Annahmen und prüft die Konsequenzen dieser Annahmen an den Beobachtungsresultaten. Wiechert kommt in der letzten Arbeit zu dem Schlusse, daß aus der Tatsache, daß nach den Beobachtungen bei Eliminierung des Windeinflusses, der Entfernung $\Delta = 200$ km eine Überführungsgeschwindigkeit von $\frac{\Delta}{T} = 288$ m/sec zugeordnet ist, geschlossen werden muß, daß in der Höhe zwischen 30 und 40 km ein jähes Ansteigen der Schallgeschwindigkeit stattfindet und in diesem Ansteigen die dauernde Ursache für das Auftreten des abnormalen Schalles gesucht werden müsse.

B. Gutenberg[1]) verwendet eine etwas andere Methode. Er nimmt den Verlauf der Schallstrahlen in der Troposphäre gemäß der Temperaturverteilung als bekannt an und berechnet sich aus der für den Boden giltigen Laufzeitkurve eine Laufzeitkurve, die für den Verlauf der Strahlen in der Stratosphäre gilt, indem er die von einem Strahl in der Troposphäre zurückgelegten horizontalen Strecken von dessen beobachteter Reichweite abzieht und analog mit den Laufzeiten verfährt. Aus dieser für die Stratosphäre giltigen Laufzeitkurve berechnet er nach einer aus der Seismik herübergenommenen und unter dem Namen Herglotz-Wiechertsches Verfahren bekannten Methode die Schallgeschwindigkeit in den verschiedenen Höhen der Stratosphäre. Gutenberg kommt nach seiner Methode zu folgenden Zahlen:

Höhe in km	0	5	10—35	40	50
c in m/sec	337	315	291	340	360,

die ebenfalls ein starkes Ansteigen der Schallgeschwindigkeit in Höhen zwischen 30 und 50 km ergeben.

Wie weit die eben geschilderten Verfahren schlüssig sind, kann man ganz gut aus Fig. 1 erkennen. Dort sind die Strahlen bis 30 km Höhe nahezu so eingezeichnet, wie sie den bekannten Temperaturen entsprechen, darüber hinaus ist ein langsames, lineares Anwachsen der Schallgeschwindigkeit angenommen. Wie man unmittelbar aus der viel zu großen Reichweite (340 km statt etwa 150 km) der Strahlen sieht, kann diese Annahme unmöglich zutreffen. Man

1) Göttinger Nachrichten 1925, S. 49; 1926, S. 93 und S. 201.

1) Zeitschr. f. Geophys. **2**, 101, 1926; Naturwiss. **14**, 338, 1926; Physik. Zeitschr. **27**, 89, 1926.

Digitized by Google

muß, um eine entsprechend kleine Reichweite zu erzielen, annehmen, daß oberhalb von 30 km eine viel stärkere Krümmung der Strahlen einsetzt, als sie in der Figur eingezeichnet ist, d. h. die Schallgeschwindigkeit muß wesentlich rascher als um 1,5 m/sec pro km Höhe zunehmen.

Um über das Verhalten der Schallgeschwindigkeit in noch größeren Höhen halbwegs sichere Aussagen zu machen, dazu reicht das vorliegende Material noch nicht aus.

Überblicken wir das oben Auseinandergesetzte, so läßt sich sagen, als wichtigstes und recht sichergestelltes Resultat der Schallmessungen kann die Feststellung ausgesprochen werden, daß in Höhen zwischen 30 und 50 km ein rasches Ansteigen der Schallgeschwindigkeit auf einen Wert von mindestens 350 m/sec erfolgt.

Welche Schlüsse daraus für die Beschaffenheit der Stratosphäre in diesen Höhen zu ziehen sind, soll im nächsten Abschnitt dargelegt werden.

§ 7. Die Resultate der Schallstrahlensondierung der Atmosphäre.

Die Geschichte der Versuche, das Phänomen der Herabbiegung der Schallstrahlen aus den höheren Schichten der Atmosphäre zu erklären, ist lehrreich und interessant. Sie zeigt wieder einmal mit aller Deutlichkeit, wie leicht Vorurteile, die dadurch entstehen, daß man Resultate theoretischer Überlegungen für sicher hält, die es nicht sind, sich als Hemmnis im Fortschreiten der Erkenntnis zeigen. Gerade auf dem Gebiete der Geophysik, wo unser Wissen noch mit einem großen Grad der Unsicherheit behaftet ist, kann man sich diese Tatsache nicht eindringlich genug vor Augen halten.

Für das Herabbiegen der Schallstrahlen gibt es zwei Ursachen, die Zunahme des Windes und die der Schallgeschwindigkeit mit der Höhe. Viele Autoren, wie z. B. Emden, Morf, Kölzer sind dafür eingetreten, die Windgradienten als Hauptursache des Auftretens der abnormalen Schallfortpflanzung anzusehen. Aus der Tatsache jedoch, daß die innere Hörbarkeitszone in manchen Fällen nachweislich die Schallquelle ringförmig umgibt oder in entgegengesetzter Richtung festzustellen ist, kann nach den neusten Beobachtungen darüber mit Sicherheit geschlossen werden, daß der Wind, wenn er auch einen erheblichen Einfluß auf die Schallbewegung hat, doch nicht die typische Ursache für das Auftreten des abnormalen Schallgebietes sein kann.

So muß denn geschlossen werden, daß es die Zunahme der Schallgeschwindigkeit ist, die für dieses Auftreten verantwortlich gemacht werden muß. Welches sind nun die physikalischen Ursachen dieser Geschwindigkeitszunahme?

Die nächstliegende Annahme wäre, die Temperatur der Luft für das Anwachsen der Schallgeschwindigkeit verantwortlich zu machen. Die Geophysiker waren jedoch so in der Vorstellung befangen, daß das Strahlungsgleichgewicht in der Stratosphäre notwendig Temperaturkonstanz bedingen müsse, daß die vermutlich richtige Erklärung (Temperaturanstieg in der Atmosphäre) großen Widerständen begegnet und sich nur langsam Anerkennung erringt.

Von dem Borne[1]) hat als Erster den Versuch gemacht, das Vorhandensein leichter Gase, vor allem von Wasserstoff, für die Erklärung des Phänomens heranzuziehen. Diese Hypothese konnte zur Zeit ihrer Entstehung als sehr plausibel gelten, läßt sich aber heutzutage nicht mehr aufrecht erhalten, weil sie erfordern würde, daß in 30 km Höhe die Atmosphäre bereits zu einem Viertel aus Wasserstoff bestände, was wohl als ausgeschlossen betrachtet werden darf.

Später hat A. Wegener[2]) darauf aufmerksam gemacht, daß möglicherweise auch die starke Abnahme des Druckes mit der Höhe, die Ursache der Zunahme der Schallgeschwindigkeit abgeben könne, da die Laplacesche Schallgeschwindigkeitsformel nur unter der Annahme gilt, daß die Druckschwankungen klein sind und da nach oben gehende Schallwellen sich in Riemannsche Stoßwellen umwandeln müssen, die sich wesentlich rascher fortpflanzen, als der normale Schall. Wiechert[3]) hat jedoch durch eine Überschlagsrechnung gezeigt, daß dieser Erklärungsversuch daran scheitert, daß die bei den Schallwellen eintretenden Druckschwankungen auch bei günstigen Annahmen, nicht groß genug werden, um Überschallgeschwindigkeit zu erzeugen.

So bleibt denn vorläufig als letzter und vermutlich richtiger Erklärungsgrund, die Annahme übrig, daß in Höhen zwischen 30 und 50 km die Temperatur der Luft entsprechend der Schallgeschwindigkeit von 350 m/sec mindestens einen Wert von 306° abs. oder 33° C erreicht.

Dieses überraschende Resultat wird gestützt durch Erfahrungen auf anderen Gebieten; so durch die bereits in der Einleitung erwähnte Theorie der Meteoriten von Lindemann und Dobson. Allerdings fußt diese Theorie auf nicht ganz überzeugenden Annahmen, so daß man besser sagen könnte, sie werde durch die Resultate der Schallmessungen unterstützt.

Ferner gibt das Vorhandensein einer Ozonschicht, die nach den neuesten Untersuchungen

1) Physik. Zeitschr. **11**, 483, 1910.
2) Zeitschr. f. Geophys. **1**, 297, 1925.
3) Göttinger Nachr. 1925, S. 49.

Digitized by Google

in etwa 45—50 km Höhe vorhanden ist, durch ihre Ultraviolett-Absorption eine physikalische Erklärung der hohen Temperatur ab, wie aus den Ausführungen von Pelzer[1]) zu entnehmen ist; auch Wiechert hat in der letzten seiner drei Abhandlungen diesbezügliche Überschlagsrechnungen gemacht.

Die sehr begründete Vermutung, daß in Höhen von 40 km in der Atmospäre tropische Temperatur herrscht, ist die erste wesentliche Feststellung, die wir den Schallmessungen der Notgemeinschaft verdanken.

Da die Erwartung ausgesprochen werden darf, daß die Schallstrahlenanalyse imstande sein werde, noch viel weitergehende Aufschlüsse über die Beschaffenheit der Atmosphäre in den vom Schall durcheilten Schichten zu bringen, kann nur die Hoffnung ausgesprochen werden, daß diese Versuche nach den nötigen Vorarbeiten ihre Fortsetzung finden.

Aus diesem Grunde möchte ich im letzten Abschnitt noch auseinandersetzen, in welcher Weise diese Versuche meiner Ansicht nach verbessert und ausgestaltet werden sollten.

§ 8. Die weitere Ausgestaltung der Schallmeßversuche.

1. Zunächst scheint es mir wichtig, Apparate zur Schallaufnahme zu besitzen, die einerseits leicht transportabel und aufstellbar sind, andererseits aber gestatten, nicht nur den ersten Einsatz der Schallwelle zu beobachten, sondern auch den zeitlichen Verlauf des Druckes quantitativ zu ermitteln. Die theoretische Vorarbeit für die rationelle Konstruktion eines solchen Instrumentes liegt in der „Theorie der automatischen Seismographen" von E. Wiechert[2]) und der Arbeit von W. Schmidt[3]) „Über die Analyse des Donners" bereits vor. Ob bzw. wie weit der Kühlsche Undograph bereits diesen Forderungen entspricht, vermag ich mangels genauer Daten nicht zu beurteilen.

2. Es erscheint sehr wichtig, eine Anordnung der Beobachtungsstationen zu treffen, die möglichst wertvolle Resultate zu ergeben verspricht. Einem sehr einleuchtenden Vorschlag von O. Meißer[4]) entsprechend, wären, wenigstens an einzelnen Stellen drei Beobachtungsstationen in einem Dreieck von 500—1000 m Seitenlänge zu einer Gruppe zu vereinigen, um den Winkel, unter dem der Schallstrahl die Erde trifft, nach Größe und Azimut festzulegen, da die Kenntnis dieses Winkels wichtige Aufschlüsse ergibt. Auch würden solche nahe gelegenen Stationen ermöglichen, Windstörungen mit größerer Sicherheit als solche zu erkennen. Die drei Stationen müßten durch Kabel verbunden sein, um eine Zeitregistrierung von etwa 0,02 sec relativer Genauigkeit erreichen zu können. Vier solcher Tripelstationen an je zwei gleich weit von der Schallquelle, aber in entgegengesetzter Richtung liegenden Punkten, dürften bessere Resultate ergeben, als eine größere Zahl gleichmäßig verteilter Stationen.

3. Zur Erzielung möglichst genauer Zeitangaben, ohne zu kostspielige Hilfsmittel, wäre es zweckmäßig, in der Nähe des Sprengortes eine Kurzwellensendestation zu errichten, die vor und nach jeder Explosion ein Zeitzeichen aussendet, und den einzelnen Beobachtern Avisos übermittelt. Auf radiotelegraphischem Wege wäre es auch leicht möglich, etwa am Vortage die Versuche abzusagen, wenn die Wetterprognose ungünstig ist und sie anzusagen, wenn günstige Wetteraussichten eingetreten sind. Bei den außerordentlich hohen Kosten jedes solcher Versuche, wären auf diese Weise wesentliche Ersparungen zu erzielen.

4. Von großer Bedeutung wäre noch eine möglichst intensive meteorologische Durchforschung des Schallfeldes am Meßtage; vor allem käme es auf eine Festlegung der Windrichtung und Stärke in den höchsten, durch Pilotballons erreichbaren Luftschichten an. Dies würde am sichersten gelingen, wenn die einheitliche Leitung der Untersuchung einer meteorologischen Zentralstelle übertragen würde.

5. Schließlich ist von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit, daß die Beobachtungsresultate rasch publiziert und damit der allgemeinen Bearbeitung zugänglich werden, und zwar in einer Form, die dem einzelnen nicht endlose Rechenarbeit aufnötigt, die die Zentralstelle einmal für alle ausführen kann. Dahin gehört vor allem die Angabe der Beobachtungsorte in Polarkoordinaten bezüglich der Schallquelle und die Bekanntgabe der beobachteten meteorologischen Daten und der Apparatkonstanten.

Da zu erwarten ist, daß rationell durchgeführte Schallmeßversuche sehr interessante Ergebnisse zeitigen werden, so ist zu hoffen, daß sich eine genügende Zahl geschulter Kräfte finden wird, die die Mühe der Mitarbeit auf sich nehmen, und zu wünschen, daß die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft auch in Hinkunft ihre reichen Mittel in den Dienst dieser Sache stellt.

1) l. c.
2) Göttinger Abh. N. F., Bd. II, Nr. 1.
3) Wiener Ber. IIa **121**, 2045, 1912.
4) Zeitschr. f. Geophys. **3**, 285, 1927.

Digitized by Google

Literaturverzeichnis.

Es wird auf das ausführliche Literaturverzeichnis in A. Wegeners Artikel „Akustik der Atmosphäre" in Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik V_1. XI. Auflage 1928 verwiesen. Die seither erschienenen Arbeiten sind untenstehend angeführt.

G. Angenheister, „Das Problem der Schallausbreitung", Meteor. Zeitschr. **43**, 467—471, 1926.

R. Berger, „Die Schalltechnik". Sammlung Vieweg, Heft 83, Braunschweig 1926, 112 S.;

H. Bouasse, „Acoustique générale. Ondes aériennes." Paris 1926, 538 S.

E. Esclangon, „L' acoustique des canons et des projectiles". Paris, Gauthier Villars, 1926, 388 S.

B. Gutenberg, „Über die Ausbreitung des Schalles in der Atmosphäre". Naturwiss. **14**, 338, 1926.

— „Die Entstehung der anormalen Schallzone bei Explosionen". Zeitschr. f. Geophys. **2**, 260 bis 265, 1926.

Kühl, „Aufgaben und Hilfsmittel der atmosphärischen Akustik". Naturwiss. **14**, 601, 1926.

R. Meyer, „Ist die äußere Hörbarkeitszone durch Überschallgeschwindigkeit der Welle in der Stratosphäre zu erklären?" Zeitschr. f. Geophys. **2**, 236—242, 1926.

E. T. Paris, „On apparatus for investigating the strength of fogsignals". J. Scient. Instr. **3** 187—198, 1926.

F. Ritter, „Beitrag zur Beobachtung der durch die Sprengungen bei la Courtine im Mai 1924 erzeugten Schallwellen". Zeitschr. f. techn. Phys. **7**, 152, 1926.

J. W. St. Rayleigh, „The Theory of Sound, Bd. I. Zweite durchgesehene und erweiterte Auflage, 494 S. (1926).

T. C. Sutton, „Shape of Waves from large Explosion." Phil. Mag. **2**, 137—143, 1926.

— „Neuere Untersuchungen zur akustischen Meteorologie." Naturw. **14**, 623, 1926.

E. Wiechert, „Bemerkungen über die anormale Schallausbreitung in der Luft." 2. u. 3. Mitt. Göttinger Ber., 93—103 und 201—211, 1926.

— „Über Schallausbreitung in der Atmosphäre." Meteor. Zeitschr. **43**, 81—91, 1926.

— „Die Akustik der Geschütze und Geschosse." Riv. de Artiglieria e Genio, Rom 1926.

— „Die Akustik des Schießens." Woina i Technika Nr. 261. Moskau 1926.

— „Die Ausbreitung des Schalles und die Methoden der Schallmessung." Vojenski Rozhledy, Prag, Nr. 5.

H. Hergesell, „Die Arbeiten der Kommission zur Erforschung der Schallausbreitung in der Atmosphäre." Meteor. Zeitschr. **44**, 301—306, 1927.

— „Die Arbeiten der Kommission zur Erforschung der Schallausbreitung in der Atmosphäre vom Mai 1923 bis Ende Oktober 1926." Lindenberg 1927, 20 S.

W. C. Holmes, „The detonation wave from solid explosives." J. Franklin Inst. **203**, 549—559, 1927.

O. Meißer, „Der Einfallswinkel des anormalen Luftschalles." Zeitschr. f. Geophys. **3**, 285 bis 292, 1927.

Fr. Nölke, „Zur Erklärung der anormalen Schallfortpflanzung." Physik. Zeitschr. **28**, 302 bis 304, 1927.

G. St. Perrot und D. B. Gawtrop, „Propagation of detonation across an airgap between two cartridges of explosive." J. Franklin Inst. **203**, 387—406, 1927.

J. Picht, „Beitrag zur Theorie des Geschoßknalles." Zeitschr. f. Geophys. **3**, 224—236, 1927.

Graz, Physikalisches Institut der Universität. Dezember 1928.

(Eingegangen 26. Dez. 1928.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie des Hörens.

Über die Bestimmung des einem reinen Tonempfinden entsprechenden Erregungsgebietes der Basilarmembran vermittelst Ermüdungserscheinungen.

(Mitteilung aus dem k. ung. Telegraphentechnischen Versuchsamt, Budapest.)

Von Georg v. Békésy.

I. Einleitung.

Es ist eine bekannte Erscheinung der Sinnesorgane, daß beim plötzlichen Einwirken einer konstanten Reizstärke die entsprechende Empfindungsstärke sich erst innerhalb einiger Zehntel Sekunden voll ausbildet und schon wenige Sekunden später infolge Ermüdung von diesem maximalen Wert stark und andauernd abfällt. Für den Tastsinn hat insbesondere M. v. Frey[1]) dieses Verhalten der Empfindungsstärke untersucht und unter anderem festgestellt, daß die Druckempfindung, die etwa einem kleinen auf die Haut gesetzten Gewicht entspricht, schon innerhalb 3 Sekunden, infolge Ermüdung, je nach der Größe des Gewichtes und der Reizfläche auf den dreifünftel bis einfünftel Teil herabsinken kann.

Da die Schallempfindungen durch die Druckempfindungen auf der Basilarmembran vermittelt werden, die mit den Druckempfindungen auf der Haut eine gewisse Ähnlichkeit besitzen, so ist zu erwarten, daß die Lautstärke eines Tones infolge Ermüdung mit der Zeit ebenfalls stark abnimmt.

1) v. Frey und Goldman, Zeitschr. f. Biol. **65**, 183, 1914.

Digitized by Google

Da nun nach Ansicht der Physiologen[1]) die Ermüdungserscheinungen nicht etwa im zentralen Nervensystem oder in den Nerven, die zu den Sinnesorganen führen, ihren Sitz haben, sondern unmittelbar in den Sinnesorganen entstehen, d. h. bei einer Schallempfindung an den Druckstellen der Basilarmembran, so lassen sich diese Erscheinungen dazu benutzen, um zwischen den verschiedenen Hörtheorien eine Entscheidung zu treffen.

So wird z. B. nach der Resonanztheorie von Helmholtz bei der Einwirkung eines reinen Tones nur eine ganz schmale Zone der Basilarmembran erregt und nur an dieser Stelle der Basilarmembran werden die Nervenenden ermüdet. Ändert man daher nach einer gewissen Zeit die Frequenz des Tones, so wird, falls der Frequenzunterschied zwischen den beiden Tönen ein sehr geringer ist, die Erregungsstelle der Basilarmembran nicht viel von der vorhergehenden abweichen und es werden daher zum größten Teil Nerven erregt, die schon durch den vorhergehenden Ton ermüdet waren. Es wird daher die Lautstärke des zweiten Tones ebenfalls geschwächt erscheinen. Ist dagegen der Frequenzunterschied ein größerer, so kommen ganz andere Fasern der Basilarmembran in Erregung, deren Nerven noch nicht ermüdet sind, so daß keine Schwächung der Lautstärke des zweiten Tones erfolgt.

Für die allgemein angenommene logarithmische Dämpfung der Ohrenresonatoren $\vartheta = 0{,}1$, beträgt die Schwingungsamplitude einer Faser, deren Eigenfrequenz von der des Tones um 15 Proz. abweicht bloß ein Zehntel der Schwingungsamplitude bei Resonanz, so daß man erwarten kann, daß bei einem 30 Proz. Frequenzunterschied zwischen den beiden Tönen keine gegenseitige Beeinflussung mehr eintritt.

Anders liegen die Verhältnisse nach der Ewaldschen Schallbildtheorie. Nach ihr setzt schon ein reiner Ton die gesamte Basilarmembran in Schwingungen, derart, daß längs der Membran stehende Schwingungen entstehen, die von dem Gehirn zu einer Tonempfindung vereinheitlicht werden. Da somit abgesehen von den Knotenpunkten sämtliche Teile der Membran ermüdet werden, so erwartet man, daß die Lautstärke eines beliebigen darauffolgenden Tones die gleiche Ermüdung aufweist. Etwas kleiner wird die Ermüdung nur für solche Töne sein, deren Frequenz ein ungeradzahliges Vielfach oder ungeradzahliger Teil des Ermüdungstones ist, so daß für diese Frequenzen die Schwingungsbäuche an vorhergehende Knotenstellen zu liegen kommen, wo keine Ermüdung der Nervenenden eintrat.

1) M. v. Frey, Die Tangorezeptoren des Menschen, in Bethe, Handb. d. Physiol. Bd. XI, Rezeptionsorgane I, Seite 97.

Nach den Theorien von P. Bonnier, E. ter Kuile und Max Meyer entsteht längs der Basilarmembran ein gedämpfter Wellenzug, der bei höheren Schwingungszahlen wegen der kleineren Wellenlänge nur die unmittelbar in der Nähe des Steigbügels befindlichen Teile der Basilarmembran in Schwingungen versetzt, während für tiefere Frequenzen, entsprechend der größeren Wellenlänge, der Wellenzug ein größeres Bereich der Basilarmembran erregt. Es wird daher der zweite Ton, falls seine Frequenz größer ist als die des Ermüdungstones, eine starke Ermüdung aufweisen, während in den Fällen, wo seine Frequenz tiefer liegt, neue Teile der Basilarmembran in Schwingung kommen, so daß nur eine geringe Ermüdung nachzuweisen ist.

Wie man sieht, ergeben die Ermüdungserscheinungen für die verschiedenen Theorien des Hörens gut überprüfbare Folgerungen, außerdem besitzen sie für die akustische Meßtechnik deshalb ein gewisses Interesse, da bei Lautstärkemessungen der größte Teil des sogenannten persönlichen Einflusses in der verschiedenen Ermüdung der einzelnen Beobachter zu suchen ist.

II. Die Ermüdungserscheinungen.

Um festzustellen in welchem Maße sich die Lautstärke eines plötzlich eingeschalteten konstanten Tones mit der Zeit ändert, dient die folgende, in Fig. 1 dargestellte Schaltung. Der

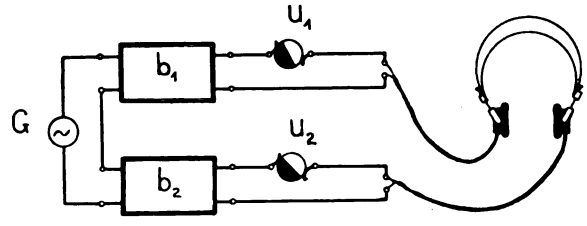


Fig. 1. Schaltung zur Feststellung der zeitlichen Lautstärkeabnahme.

Wechselstromgenerator G arbeitet auf zwei hintereinander geschalteten Eichleitungen b_1 und b_2, die über je einem Unterbrecher U_1 und U_2 zu dem zu je einem Ohr gehörigen Fernhörer führen. Die Eichleitungen, die die Lautstärke des Tones in meßbarer Weise zu ändern gestatten, besitzen stets eine so große Dämpfung[1]), daß das Öffnen oder Schließen der Unterbrecher auf die Größe des Generatorstromes ohne Einfluß ist.

Der Unterbrecher U_1 und U_2, der den Ton auf gewisse Zeitintervalle einzuschalten erlaubt, besteht, wie aus der Fig. 2 ersichtlich, aus je zwei Scheiben, deren halber Umfang einen Metallring besitzt. Die Metallringe der beiden Scheiben

1) Breisig, Lehrbuch der theoretischen Telegraphie.

Digitized by Google

sind miteinander leitend verbunden, so daß die beiden Schleiffedern Kontakt geben, wenn beide Federn zu gleicher Zeit auf den Metallring zu liegen kommen. Jede Scheibe besitzt außerdem einen Sperrhaken, der in ein mit der Achse fest verbundenes Zahnrad mit numerierten Zähnen, eingreift. Die Drehungsachse ist mit einer Kopplungsvorrichtung derart versehen, daß beim Niederdrücken einer Taste die Achse automatisch mit einer sich mit konstanter Umlaufgeschwindigkeit drehenden Achse gekoppelt wird, eine Umdrehung ausführt und dann wiederum zum Stillstehen kommt[1]). Man kann somit durch entsprechende Verdrehung der Scheiben, die an den numerierten Zähnen abgelesen werden kann, und der Einstellung der Umlaufgeschwindigkeit der Achse, wofür eine entsprechende Zahnradübersetzung dient, erreichen, daß nach Ablauf einer gewissen Zeit nach dem Niederdrücken der Taste, ein Ton für einen gewissen Zeitintervall eingeschaltet wird.

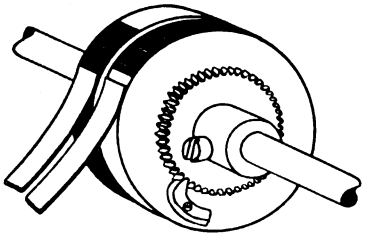


Fig. 2. Unterbrecher mit einstellbarer Schaltzeit.

Mittels dreier solcher auf eine gemeinsame Achse montierter Scheibenpaare konnten sämtliche, für die folgenden Versuche notwendigen Zeitschaltungen ausgeführt werden.

Bei den vorliegenden Versuchen wurden die Unterbrecher so eingestellt, daß in einem Fernhörer der lang andauernde Ermüdungston entsteht, während in dem auf dem anderen Ohr befindlichen Fernhörer sofort nach Aufhören des Ermüdungstones ein etwa 0,2 Sekunden langer Tonimpuls erfolgt, dessen Lautstärke vermittels der Eichleitung so eingestellt wird, daß der Tonimpuls ebenso laut erscheint, wie das Ende des Ermüdungstones.

Es zeigt sich sofort, daß mit zunehmender Länge des Ermüdungstones die Lautstärke des Tonimpulses immer stärker geschwächt werden muß.

Damit man reproduzierbare Werte erhält, muß man dafür Sorge tragen, daß nach jedem Versuch eine angemessene Pause erfolgt, die je nach der Länge des Ermüdungstones zwischen drei und acht Minuten liegt.

1) Eine solche Kopplungsvorrichtung befindet sich bei jedem Typendruck-Telegraphen, verwendet wurde ein alter Hughes-Apparat.

In Fig. 3 ist dargestellt, wie die Lautstärke eines Tones von 800 Hz. und 10 Dyn/cm² Druck mit der Zeit infolge Ermüdung abnimmt. Die Ordinate gibt dabei an, um wievielmal schwächer der Ton im Verhältnis zu seiner maximalen Lautstärke L_0 erscheint. Die ausgezogene Kurve stellt den Mittelwert von 10 Personen dar, während die obere und untere punktierte Kurve von den Personen mit der kleinsten und größten Ermüdung erhalten wurden. Wie man sieht ist der persönliche Einfluß ein sehr großer, so daß es bei Messungen, bei denen die Ermüdung einen Einfluß hat, gelegentlich zu starken Abweichungen kommen kann.

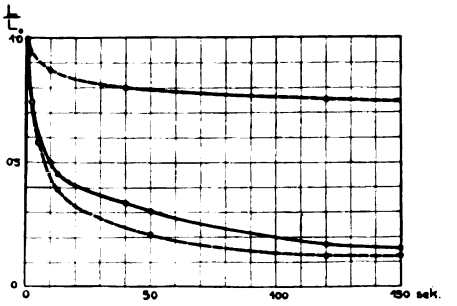


Fig. 3. Abnahme der Lautstärke infolge Ermüdung bei verschiedenen Personen.

Von der Lautstärke des Ermüdungstones hängt die Ermüdung ebenfalls in starkem Maße ab. Dies zeigt die Fig. 4 für einen Ton von 800 Hz., der fünfmal stärker bzw. fünfmal schwächer ist als die verwandte normale Lautstärke

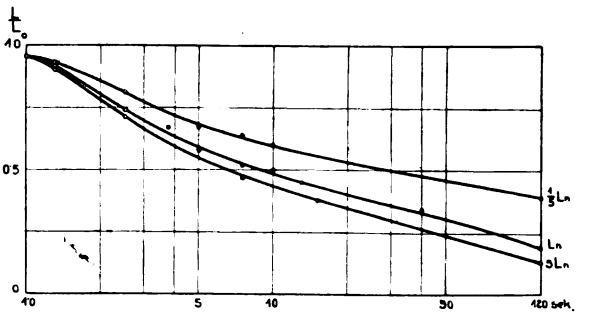


Fig. 4. Abhängigkeit der Ermüdung von der Lautstärke.

L_n von 10 Dyn/cm², von einer Person mittlerer Ermüdung aufgenommen.

Von der Frequenz des Tones hängt dagegen die Ermüdung in dem untersuchten Frequenzbereich von 300 bis 8000 Hz. sehr wenig ab, wenn man dafür sorgt, daß die Lautstärke des Tones bei den verschiedenen Frequenzen stets 10 Dyn/cm² beträgt. Es ist daher auch für ein Frequenzgemisch, einem Geräusch, wie man es z. B. dadurch in einem Fernhörer erhält, daß man einen Wechselstrom von 800 Hz. mittels eines

Digitized by Google

Pendelunterbrechers sehr rasch unterbricht, die Ermüdung gleich groß wie für einen Ton, wenn die Lautstärke des Geräusches derjenigen des Tones entspricht, was man durch direkten Vergleich im Fernhörer feststellt.

Für anders geartete Geräusche dagegen, deren Lautstärke starke momentane Schwankungen aufweist, ist die Ermüdung meist kleiner, da während der Zeit geringerer Lautstärke eine Erholung eintritt. Auch für die normale Sprache, die ebenfalls starke Lautstärkeschwankungen aufweist, ist die Ermüdung geringer als für einen gleichlaut erscheinenden Ton. Sinkt z. B. die Lautstärke des Tones auf den dritten Teil, so sinkt diejenige der Sprache bloß um 20 Proz. Gerade beim Vergleich der Lautstärke der Sprache mit derjenigen eines bekannten Tones, um auf diese Weise einen

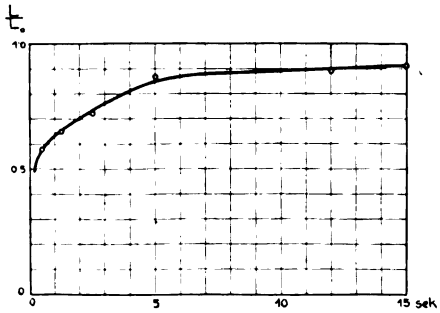


Fig. 5. Die auf einen Tonreiz von zwei Minuten folgende Erholung.

Anhalt über die Lautstärke der Sprache zu erhalten, eine in der Fernsprechtechnik häufig auszuführende Messung, spielt die Ermüdung eine Rolle. Denn es erfordert die Messung eine gewisse Zeit, so daß Personen mit starker Ermüdung den Ton im Verhältnis zur Sprache stets schwächer hören als Personen mit geringer Ermüdung. Auch beim Vergleich der Lautstärke zweier Töne kann man oft beobachten, daß der zuerst eingeschaltete Ton trotz vollkommener Lautstärkengleichheit lauter erscheint.

Um auch über den Grad der Erholung ein Bild zu erhalten, wurde das eine Ohr zwei Minuten lang der Einwirkung eines normallauten Tones von 800 Hz. ausgesetzt, worauf der Ton unterbrochen wurde und nach einer gewissen Pause ein kurzer 0,2 Sekunden lang dauernder Tonimpuls gleicher Schallstärke im nämlichen Ohr folgte. Die Lautstärke dieses Tonimpulses wurde nun mit der Lautstärke eines gleich lang dauernden und sofort darauf folgenden Impulses im anderen Ohr verglichen. Die Fig. 5 gibt darüber Aufschluß, wie mit zunehmender Länge der Pause, der Tonimpuls allmählich seine volle Lautstärke erreicht, die er dann besitzt, wenn keine vorhergehende Ermüdung stattfindet.

Der Vollständigkeit halber soll noch erwähnt werden, wie die Lautstärke eines Tones sich kurz nach dem Einschalten ausbildet. Zu diesem Zwecke wurde die Lautstärke eines Tonimpulses, dessen Zeitdauer in Fig. 6 die Abszisse angibt, mit der Lautstärke eines Impulses im anderen Ohr verglichen, dessen Zeitdauer konstant 0,2 Sekunden betrug. Wie man sieht, erreicht ein Ton von 800 Hz. und normaler Lautstärke bei Personen mittlerer Ermüdung bereits nach 0,18 Se-

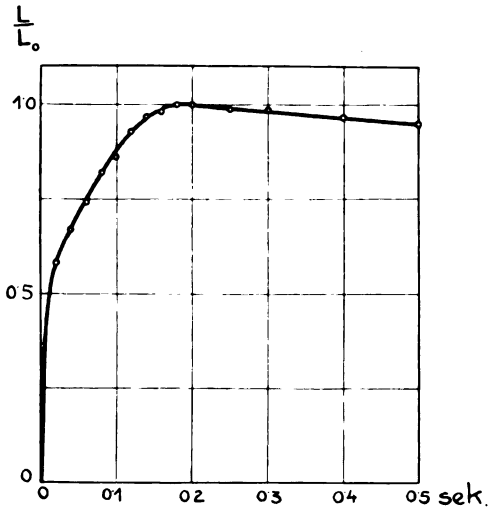


Fig. 6. Die Zunahme der Lautstärke eines Tones kurz nach dem Einschalten.

kunden seinen maximalen Wert um von hierab allmählich abzufallen. Bei Versuchspersonen mit sehr geringer Ermüdung erreicht die Lautstärke ebenfalls schon innerhalb dieser Zeit bis auf 3—5 Proz. ihren vollen Wert. Der maximale Wert aber wird meist erst in 0,5 Sekunden erreicht, worauf ebenfalls ein langsames Absinken erfolgt.

Mit zunehmender Lautstärke, etwa bei einer zehnmal größeren als die normale Lautstärke, wird der maximale Wert, bei mittlerer Ermüdung, bereits nach 0,12 Sekunden erreicht. Bei sehr kleinen Lautstärken ganz nahe der Hörgrenze jedoch kann es oft vorkommen, daß erst nach einer halben Sekunde sich die volle Lautstärke des Tones ausbildet.

In dem untersuchten Frequenzbereich von 300 bis 2000 Hz. zeigt der Lautstärkenanstieg für Töne gleicher Lautstärke ein ganz ähnliches Aussehen, wobei für die höheren Töne die maximale Lautstärke im Durchschnitt in einer um etwa 30 Proz. kleineren Zeit erreicht wird, doch zeigen sich größere persönliche Unterschiede, indem bei einzelnen Personen keine derartige Frequenzabhängigkeit ermittelt werden konnte.

Digitized by Google

III. Über den Entstehungsort der Ermüdungserscheinungen.

Es ist bereits hervorgehoben worden, daß nach Ansicht der Physiologen die Ermüdung in den Nervenenden der Basilarmembran stattfindet, wo infolge Druckänderungen durch Osmose Konzentrationsänderungen in den einzelnen Zellen entstehen können, die eine elektrische Reizung der Nerven bewirken.

Ferner ist gelegentlich betont worden, daß auch das Ohr gegenüber übermäßiger Schalleinwirkung ein Schutzorgan besitzt[1]), ganz ähnlich wie das Auge, bei dem die Irisblende gegen übermäßiges Licht schützt. Es ist nämlich bekannt, daß der Tensor tympani, ein kleiner Muskel, der in der Mitte des Trommelfelles angreift und dasselbe einwärts spannt, bei Personen, die ihn willkürlich zu kontrahieren vermögen, bei jeder Kontraktion eine deutliche Abnahme der Lautstärke eines Tones oder Geräusches bewirkt. Da eine derartige, allerdings etwas kleinere Tensorkontraktion bei jedem Schallreiz unwillkürlich eintritt und mit zunehmender Schallstärke ebenfalls zunimmt, so erfolgt in der Tat eine Beeinflussung der Lautstärke eines Tones. Da es schwer ist die durch den Tensor bewirkte Spannung des Trommelfelles quantitativ zu erfassen, so wurde das Trommelfell durch Erhöhung des Luftdruckes im Gehörgang gespannt. Da auch der Tensor nicht punktförmig an dem Trommelfell angreift, so wird der Unterschied zwischen den beiden verschiedenen Spannungsarten nicht sehr ins Gewicht fallen. Bereits Kessel[2]) hatte festgestellt, daß eine derartige Erhöhung des Luftdruckes im Gehörgang eine Schwächung der Stimmgabeltöne bewirkt.

Um quantitative Ergebnisse zu erhalten, wurde die in Fig. 7 dargestellte Versuchsanordnung gewählt. Die eine Muschel eines Kopffernhörers ist dabei mit einem eng anliegenden Gehäuse umgeben, dessen eine Öffnung mittels eines Gummifortsatzes in den Gehörgang eingeführt wird. Die andere Öffnung führt über eine Kapillare, um momentane Druckschwankungen auszugleichen, zu einer Luftpumpe und zu einer Waschflasche, wobei je nach der Tiefe, mit der das längere Rohr unter dem Flüssigkeitsspiegel taucht, die Größe des an einem Manometer ablesbaren Luftdruckes eingestellt werden kann. Will man Druckverminderungen herstellen, so ist die Pumpe an das kürzere Rohr der Waschflasche anzuschließen. Es ist zweckmäßig die Druckänderungen nicht rasch vorzunehmen, da sonst eine gegenseitige Verschiebung der Gehörknöchelchen eintritt, die ebenfalls die Übertragungsgüte des Mittelohres ändert, jedoch in einer nicht reproduzierbaren Weise.

Um nun die Lautstärkenänderung eines Tones bei einer Druckänderung zu bestimmen, wurde zunächst bei abgeschalteter Pumpe die Eichleitung b_1 solange verändert, bis die Töne in den beiden Fernhörern beim Umschalten des Schalters S_1 gleich laut erschienen. Hierauf wurde die Pumpe in Tätigkeit gesetzt und nach etwa einer Minute auf Lautstärkengleichheit eingestellt, wobei die Änderung von b_1 die der Druckänderung entsprechende Lautstärkenänderung ergibt. Der Generator G_2 dient dazu, um die verschiedenen Frequenzen stets auf gleiche Lautstärke einzustellen, was dann erreicht ist, wenn beim Umschalten des Schalters S_2 durch entsprechende Änderung der Eichleitung b_2, die beiden Töne verschiedener Frequenz gleich laut sind. In Fig. 8 ist nun durch die ausgezogene Kurve dargestellt in welchem Verhältnis für verschiedene Frequenzen, die Lautstärke eines Tones sich ändert, wenn das Trommelfell einer Druckerhöhung von 10 cm Wassersäule ausgesetzt wird. L_0 gibt dabei die ursprüngliche Lautstärke an, die um

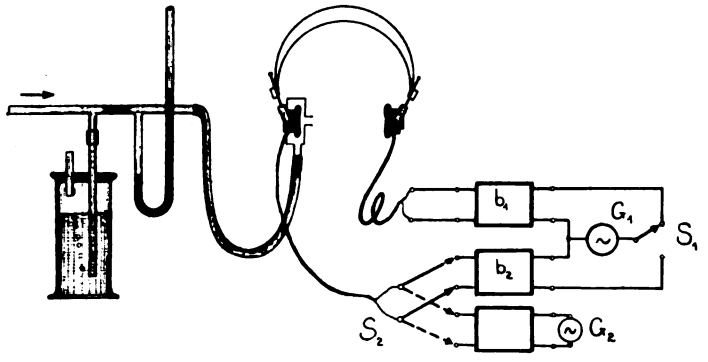


Fig. 7. Anordnung zur Bestimmung der Lautstärkenänderung bei einer Druckänderung im Gehörgang.

1) Ernst Mangold, Das äußere und das mittlere Ohr und ihre physiologischen Funktionen. Bethe, Handb. d. Phys. Bd. XI, S. 406.

2) Kessel, Arch. f. Ohrenheilk. **18**. 148. 1882.

Digitized by Google

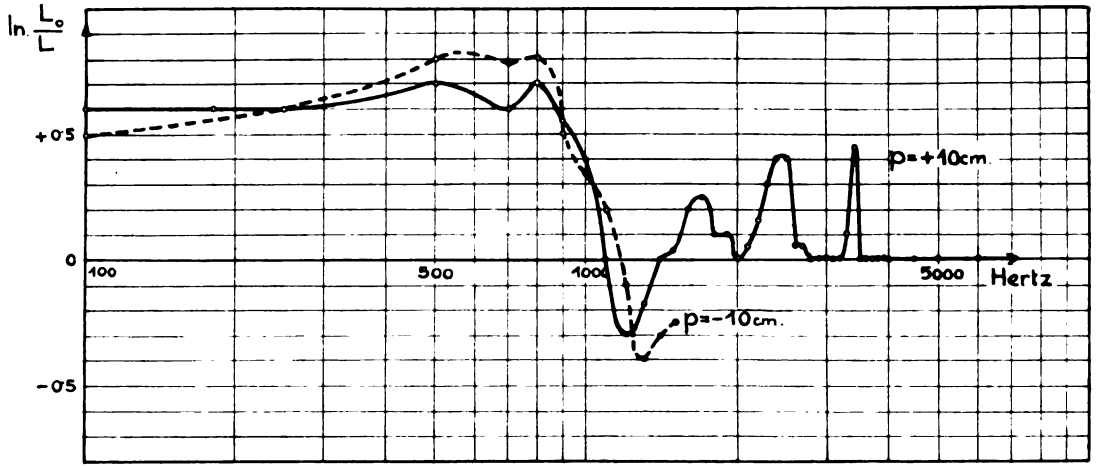


Fig. 8. Frequenzabhängigkeit der einer Druckänderung entsprechenden Lautstärkenänderung.

Ermüdungen zu vermeiden ein Fünftel der normalen Lautstärke war, und L die Lautstärke nach der Druckerhöhung. Wie man sieht, erfolgt in dem tieferen Frequenzbereich bis über 1000 Hz., bei anderen Versuchspersonen bis über 1800 Hz., durchweg eine Verkleinerung der Lautstärke etwa um das zweifache. Dies hängt wohl damit zusammen, daß bis zu diesen Frequenzen, der Resonanzfrequenz des Trommelfelles, das Trommelfell als Ganzes schwingt, so daß eine Spannung der Membran auf die Schwingungsamplituden verkleinernd wirkt. Für eine etwas höhere Frequenz zeigt sich bei den meisten Versuchspersonen ein kleiner Frequenzbereich, wo eine Druckerhöhung auch die Lautstärke vergrößert. Für noch höhere Frequenzen tritt dagegen immer eine Schwächung der Lautstärke ein, und zwar mit einer sehr starken Frequenzabhängigkeit. Diese starke Frequenzabhängigkeit weist darauf hin, daß für diese hohen Frequenzen das Trommelfell nicht mehr als ganzes, sondern in einzelnen voneinander unabhängigen Teilen schwingt, deren Schwingungen nur für gewisse Frequenzen auch den Gehörknöchelchen mitgeteilt werden. Bereits Kessel und Waetzmann[1]) haben auf diese Tatsache hingewiesen welche auch direkt beobachtet werden kann. Auch läßt sich daraus folgern, daß die bei der Frequenzabhängigkeit der Hörschwelle sich zeigenden Kräuselungen im mittleren Frequenzbereich zum Teil durch die vielen Resonanzstellen des Trommelfelles bewirkt werden.

Für ganz hohe Frequenzen dagegen scheint eine Änderung der Spannung des Trommelfelles für die Schallübertragung ohne Einfluß zu sein, so daß sich die Erfahrung der Ohrenärzte bestätigt, wonach für die höheren Frequenzen das Trommelfell für die Schallübertragung keine besondere Bedeutung besitzt.

1) Kessel, a. a. O.

Betrachtet man die einer Druckänderung entsprechende Lautstärkenänderung genauer, wie dies die Fig. 9 zeigt, so fällt zunächst auf, daß ein Ton, der zehnmal stärker ist als die normale Lautstärke L_n, ganz bedeutend stärker geschwächt wird, als ein Ton der zehnmal kleiner ist. Es geht somit der Mittelohrapparat bei einer Druckerhöhung in ein Übertragungssystem über, das die Töne großer Lautstärke weniger gut über-

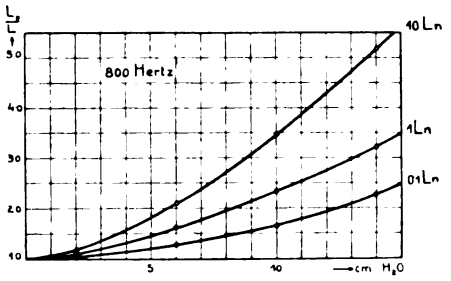


Fig. 9. Abhängigkeit der Lautstärkenänderung vom Drucke.

trägt, als die schwächeren Töne. Es stellt daher das Trommelfell in einem durch Luftdruck von einigen mm Wassersäule gespannten Zustand, ein nichtlineares Übertragungssystem dar. Ist das Trommelfell in normalem Zustand ebenfalls ähnlich stark gespannt, so kann es in der Tat, wie besonders von Helmholtz hervorgerufen wurde, zur Erklärung der im Ohr entstehenden Kombinationstöne herangezogen werden. Dafür spricht auch, daß bei einer zunehmenden Druckerhöhung ein reiner Ton immer mehr oberwellenreicher zu werden scheint. Nun hat aber Köhler[1]) durch Beobachtung der Bewegung eines auf das Trommelfell geklebten kleinen Spiegels festgestellt, daß die Einbuchtung des Trommelfelles infolge der Tensorspannung selbst bei den stärk-

1) Köhler W., Zeitschr. f. Psychol. u. Phys. d. Sinnesorg., Psychol. Abt. 54, 241, 1910.

Digitized by Google

sten Schallfeldern nur um etwa 30 Proz. größer ist als die Schwingungsamplitude des Trommelfelles. Man erkennt dies daran, daß ein von dem Spiegel reflektierter Lichtstrahl beim Auftreffen eines Schalles auf das Trommelfell sich plötzlich aus seiner Ruhelage verschiebt, und dann mit einer solchen Amplitude schwingt, daß die ursprüngliche Ruhelage fast erreicht wird. Folglich ist die durch die unwillkürliche Tensorkontraktion bewirkte Spannungsänderung des Trommelfelles von der gleichen Größenordnung, wie die durch den Schalldruck entstehende Spannung. Da nun für einen sehr lauten Ton der Schalldruck etwa 100 Dyn/cm², d. h. 0,1 cm Wassersäule beträgt, so ersieht man aus der Fig. 9, daß die so kleinen Druckänderungen entsprechenden Schallschwächungen für uns wohl nicht in Betracht kommen.

Außerdem ist es auch unwahrscheinlich, daß die durch die Tensorkontraktion bewirkte Spannung des Trommelfelles ausreicht, um die beobachtete Stärke der Kombinationstöne besonders bei kleiner Lautstärke zu erklären, vielmehr wird der größere Teil derselben der Gleichrichtwirkung in der Schnecke zuzuschreiben sein. Auch die Tatsache, daß für eine beliebige Druckerniedrigung bei tiefen Frequenzen ebenfalls eine Schwächung der Lautstärke eintritt, wie dies die punktierte Kurve in Fig. 8 für einen größeren Druck darstellt, zeigt, daß unter normalen Verhältnissen das Trommelfell trotz seiner scheinbar stark gespannten äußeren Form in einer gewissen Gleichgewichtslage ist.

Daß die Spannung des Trommelfelles auf die Ermüdungserscheinungen keinen Einfluß hat, konnte auch direkt gezeigt werden, indem die aufgenommene Ermüdungskurve bei einem Überdruck von 10 cm Wassersäule gegenüber der bei normalen Verhältnissen, nicht die geringste Veränderung zeigte. Sogar auf den Lautstärkeanstieg kurz nach dem Einschalten eines konstanten Tones muß die Tensorkontraktion einen geringen Einfluß haben, da bei einer Druckerhöhung von 10 cm sich die Kurve nur insofern ändert, daß meist die maximale Lautstärke um 0,015 Sekunden früher erreicht wird. Da nämlich auch die Tensorkontraktion eine gewisse Zeit braucht um sich auszubilden, so setzt ihre Lautstärke schwächende Wirkung, die übrigens bloß etwa einige Proz. betragen kann erst nach etwa 0,15 Sekunden ein, womit das Lautstärkemaximum zeitlich verschoben wird, gegenüber dem Fall, wo das Trommelfell durch einen äußeren Druck schon so gespannt ist, daß die Tensorkontraktion keinen weiteren Einfluß auszuüben vermag.

Schließlich wollen wir auch noch nachweisen, daß für die Ermüdung das zentrale Nervensystem nicht maßgebend ist. Man kann nämlich das eine Ohr einer längeren starken Schallwirkung aussetzen, ohne, daß die Ermüdung des anderen Ohres beeinflußt wird.

Da in diesem Falle die vorhandene Methode zur Aufnahme der Ermüdungskurve nicht angewandt werden kann, so wurde ein Verfahren angewendet, das gestattet die augenblickliche Lautstärke eines Tones dadurch zu bestimmen, daß im gleichen Ohr die Schallstärke um einen solchen Betrag erhöht wird, daß die Lautstärke des Tones verdoppelt erscheint. Man kann daher die Ermüdung jedes Ohres unabhängig vom anderen Ohr ermitteln. In Fig. 10 stellt schematisch *a*

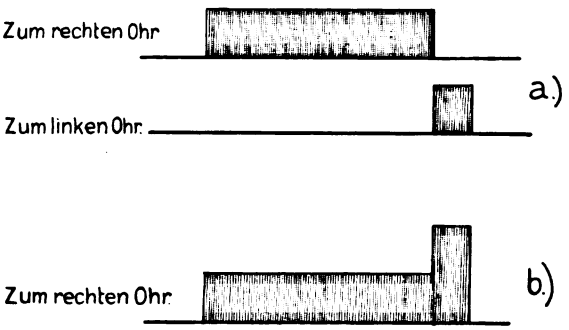


Fig. 10. Messung der Ermüdung mittels Lautstärkevergleich und Lautstärkeverdopplung.

den zeitlichen Ablauf der Tongebung für die vorhergehende Methode dar, während *b* die neue Methode angibt. Nach einer gewissen Übung gelingt es ebenso sicher das Eintreten einer Lautstärkeverdopplung festzustellen, wie die einer Lautstärkegleichheit. Besonders wenn man nach dem Eingrenzverfahren mißt, d. h. die Lautstärke solange ändert, bis man deutlich wahrnimmt, daß sie größer oder kleiner ist, und aus beiden Werten den Mittelwert nimmt. In wichtigen Fällen wurde dabei die Einstellung der Schallstärke von einer zweiten Person ausgeführt, so daß der Beobachter durch Kenntnis des zu messenden Betrages nicht beeinflußt wird. Für die Ermüdung wurden nach den beiden Verfahren die gleichen Werte erhalten.

Die verwendete Schaltung ist in Fig. 11 dargestellt. Der Generator ist gleichzeitig mit drei Eichleitungen hintereinander geschaltet. Die Eichleitung b_1 führt über einen Unterbrecher zu einem Fernhörer, der dazu dient, das eine Ohr zu ermüden. Nachdem dies innerhalb zwei Minuten zur genüge erfolgt ist, wird der Ton durch den Unterbrecher U_1 unterbrochen, worauf sofort U_2 den Ton im anderen Fernhörer einschaltet. Dieser Fernhörer befindet sich in einer für diese Frequenz ausgeglichenen Wheatstoneschen Brücke, derart, daß die von den beiden Eichleitungen b_2 und b_3 kommenden Wechselströme sich unabhängig voneinander überlagern. Wird daher auch der Unterbrecher U_3 kurz geschaltet, so wird die

Digitized by Google

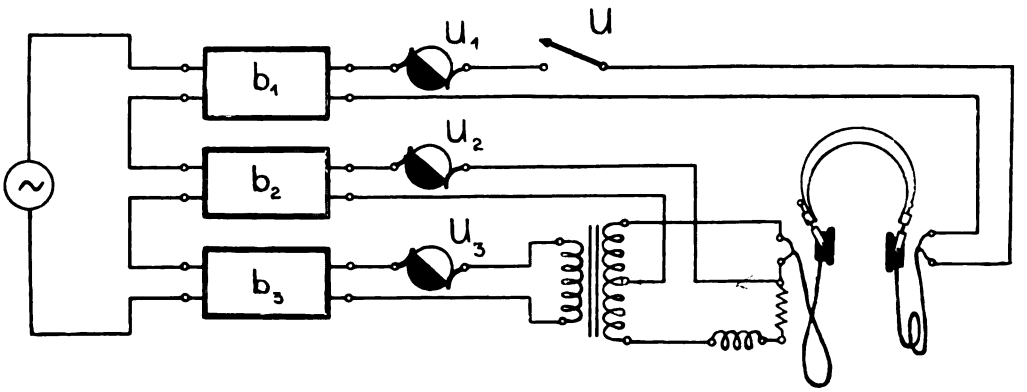


Fig. 11. Schaltung zur Aufnahme der Ermüdung mittels Lautstärkeverdopplung.

Lautstärke im Fernhörer um einen Betrag erhöht, der aus den Dämpfungswerten der beiden Eichleitungen leicht ermittelt werden kann. Die beiden sich überlagernden Telephonströme sind nämlich gleich groß und phasenrichtig, wenn beim Umpolen der Zuführungen einer Eichleitung im Fernhörer Schweigen eintritt. Durch Ändern von b_3 und etwa einem zu b_3 auf der Generatorseite parallel geschaltetem Kondensator, der den Phasenfehler des Transformators ausgleicht, läßt sich dies stets erreichen. Stellt man hierauf die ursprüngliche Schaltung wieder her, so gibt nun die Änderung von b_3, die notwendig ist um eine Lautstärkeverdopplung zu bewirken, die Ermüdung an, indem der überlagerte Strom mit der Zeit immer mehr geschwächt werden muß.

In Fig. 12 sind die Meßergebnisse dargestellt. Die Sterne beziehen sich auf eine Vorermüdung

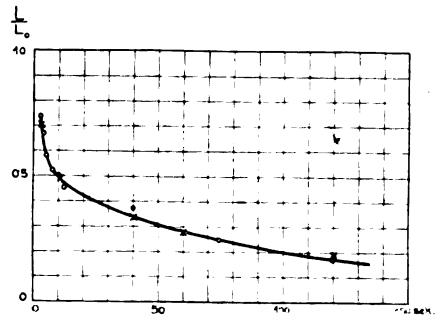


Fig. 12. Nachweis, daß die Ermüdungen in den beiden Ohren voneinander unabhängig sind.

des anderen Ohres mit einem zwei Minuten lang dauernden Ton fünffacher normaler Lautstärke, während die Kreise die Ermüdung ohne Vorermüdung angeben. Es zeigt sich, daß eine Übertragung der Ermüdung vom einen Ohr zum anderen nicht vorhanden ist und daher die Ermüdung eine periphere Eigenschaft darstellt.

Auch ließ sich zeigen, daß beim gleichzeitigen Ermüden beider Ohren, sich die Ermüdungskurve nicht ändert. Da die Ermüdungserscheinung ein, auf der Basilarmembran sich abspielender Vorgang ist, so wollen wir aus ihm, die für die Theorie des Hörens maßgebenden Folgerungen ziehen.

IV. Die Theorie des Hörens und die Ermüdungserscheinungen.

Erhöht man nach einer Ermüdung von zwei Minuten die Schallstärke eines Tones um das zweifache, so steigt die Lautstärke des Tones um mehr als das doppelte an, da gleichsam eine gewisse Superposition stattfindet, indem sich die neue noch nicht ermüdete Lautstärke der schon vorhandenen Lautstärke überlagert. In Fig. 13 sind diese Verhältnisse dargestellt. Die Ordinate gibt stets an, wie groß die Ermüdung des Tones ist, d. h. um wievielmal schwächer er erscheint, nachdem das Ohr der in der oberen Ecke der Figur gezeichneten Schallwirkung ausgesetzt war, als dann, wenn nur ein momentaner Schallreiz der gleichen Schallstärke erfolgte. Wie man sieht, vermag die Verdoppelung der Schallstärke nach zwei Minuten die Ermüdung von 0,34 auf 0,52 zu verbessern, so daß die scheinbare Lautstärke sich um das $2 \cdot \frac{0{,}52}{0{,}34} = 3{,}1$ fache erhöht.

Verkleinert man dagegen die Schallstärke, so erscheint für den darauf folgenden schwächeren Ton das Ohr ganz unverhältnismäßig stark ermüdet und erst nach einer gewissen Zeit stellt sich diejenige Ermüdung ein, die der Ton haben würde wenn er von Anfang an die gleiche Schallstärke gehabt hätte. Für eine zweifache Schallverminderung ist dies in Fig. 14 dargestellt, wo bei der Schallschwächung eine momentane Änderung der Ermüdung von 0,32 auf 0,07 stattfindet dem eine Lautstärkenänderung um das 9,1 fache entspricht.

Wie man sieht, wird bei jedem ermüdeten Ton die Änderung der Schallstärke der Größe nach überschätzt, eine Tatsache die bei akustischen Messungen berücksichtigt zu werden verdient und bei nächster Gelegenheit eingehender

Digitized by Google

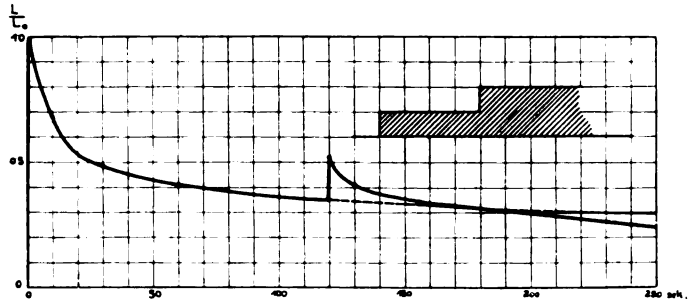


Fig. 13. Der zeitliche Ablauf der Ermüdung bei einer Schallstärkeverdopplung.

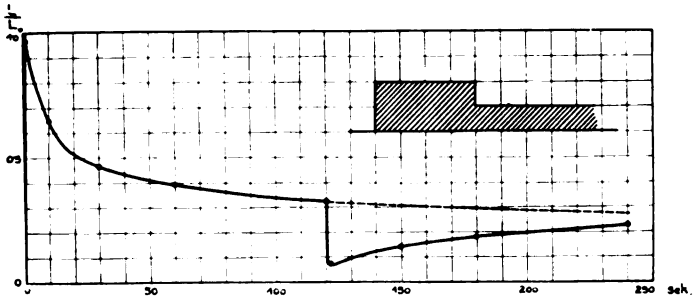


Fig. 14. Ablauf der Ermüdung bei einer Schallschwächung.

untersucht werden soll. Für unseren Zweck läßt sich nun daraus folgern, daß falls die ermüdeten Nervenstellen von einer neuen Reizwirkung getroffen werden, die größer ist als die ursprüngliche, sich die Ermüdung verkleinert, und zwar um so mehr je größer die neue Reizstärke gegenüber der früheren ist, bis schließlich gar keine Ermüdung mehr festzustellen ist, während die Nervenstellen, die von einer kleineren Erregung getroffen werden, eine erhöhte Ermüdung aufweisen. Es folgt daraus, wenn durch den vorhergehenden Ton ein Gebiet der Basilarmembran ermüdet ist und nun ein Ton anderer Frequenz die Membran erregt, daß dann für den neuen Ton die Verteilung der Reizstärke längs der Basilarmembran von der üblichen abweicht, da auf der ermüdeten Seite die Reizstärke kleiner ist als auf der anderen. Diese Abweichung von der üblichen Reizverteilung empfindet man als ein Geräusch, das den Grundton begleitet. Dieses Geräusch ist bei einer plötzlichen Frequenzänderung eines länger andauernden Tones, besonders bei tiefen Frequenzen sehr deutlich zu hören. Außerdem tritt durch die vorhergehende Ermüdung eine Schwächung der Lautstärke des zweiten Tones ein.

Da diese Schwächung von der gegenseitigen Schallstärke der beiden Töne abhängt, so wurde um für die Theorie des Hörens leichter übersehbare Verhältnisse zu erhalten, bei den Versuchen die Schallstärke für sämtliche Frequenzen gleich groß, und zwar 10 Dyn/cm² gewählt. Für diese Schallstärke ist nämlich, wie die Kurven gleicher Lautstärke zeigen[1]) auch die Lautstärke sämtlicher Frequenzen gleich, so daß bei einer beliebigen Frequenzänderung die maximale Größe der Reizstärke der Nerven erhalten bleibt und gleichzeitig auch die Schwingungsamplitude des Trommelfelles und der Schneckenflüssigkeit ihre Größe beibehält, was den Vergleich der Verhältnisse bei zwei verschiedenen Frequenzen wesentlich erleichtert.

Um nun die Lautstärkenschwächung festzustellen wurde das eine Ohr zwei Minuten lang der Ermüdung durch einen Ton 800 Hz. obiger Lautstärke ausgesetzt, worauf ein 0,5 Sekunden langer Tonimpuls beliebiger Frequenz und obiger Schallstärke folgte, dessen Lautstärke mit der eines zweiten Tonimpulses gleicher Frequenz im anderen Ohr verglichen wurde. Nach einer Pause von einigen Minuten wurde die Messung wiederholt jedoch ohne Vorermüdung, wobei unter Konstanthalten der Schallstärke des Tonimpulses im zweiten Ohr der erste Impuls solange geändert wurde, bis er dem zweiten gleich laut erschien. Das Vielfache, um das die Lautstärke des ersten Impulses gegenüber seinem ursprünglichen Wert geändert werden mußte, ist in Fig. 15 durch die Ordinate angegeben. Für 800 Hz. ergibt sich so die Ermüdung des ermüdenden Tones, für davon beiderseits abweichende Frequenzen wird jedoch die Ermüdung immer kleiner.

Es bestätigt sich somit nicht die Hypothese

1) B. A. Kingsburg, Phys. Rev. **29**, 588, 1927

Digitized by Google

von Ewald, nach der man eine sozusagen gleichmäßige Ermüdung sämtlicher Frequenzen erhalten würde. Auch für die Resonanztheorie, mit dem meist angenommenen logarithmischen Dämpfungsdekrement $\vartheta = 0{,}1$ ist das Frequenzband, in dem sich die beiden Frequenzen beeinflussen, viel zu breit. Auch trifft es nicht zu, daß die Töne höherer Frequenzen mehr ermüdet werden, als die tiefen, wie es nach der Theorie von P. Bonnier, E. ter Kuile und Max Meyer folgt.

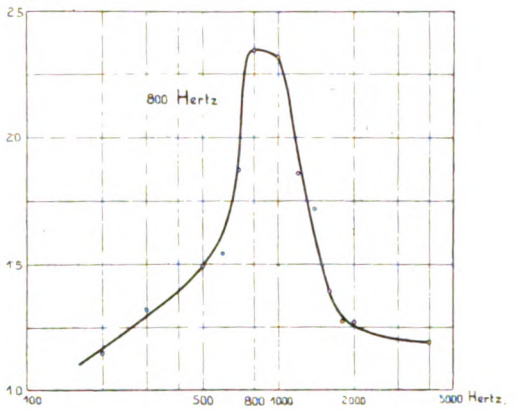


Fig. 15. Ermüdung eines Tones beliebiger Frequenz durch einen gleich starken Ton von 800 Hz.

Es wird somit die Ansicht, daß die Nervenenden der Basilarmembran nicht durch die Schwingungen der Membran erregt werden, sondern durch den gleichförmigen Druck des Flüssigkeitswirbels in der Schnecke[1]) eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich haben, da sein am Ohrenmodell beobachtetes Verhalten noch am besten der gemessenen Ermüdungskurve gerecht wird. Da nach der gegenwärtigen Ansicht die Reizung der Drucknerven derart erfolgt, daß eine Druckwirkung durch Osmose eine Konzentrationsänderung in den Zellen bewirkt, die ihrerseits elektrisch die Nerven reizt, so wäre es leicht zu verstehen, daß die raschen, bald positiven, bald negativen Druckschwankungen, wie sie einer Tonfrequenz entsprechen, wohl keine so große Konzentrationsänderung durch Osmose erzeugen können, wie der konstant wirkende Druck des Flüssigkeitswirbels.

Auch läßt sich mittels der Ermüdungserscheinungen zeigen, daß für die Tonhöhe eines Tones die Zuspitzung der Reizwirkung längs der Basilarmembran infolge des Kontrastgesetzes von Bedeutung ist und daß die Bestimmung der Tonhöhe, wie dies gelegentlich der Resonanztheorie angenommen wurde, derart, daß durch jede bestimmte Frequenz eine bestimmte Faser in Resonanz gerät, deren zugeordneter Nerv nur einen und denselben Ton vermittelt, nicht stichhaltig ist, da durch Ermüdung die Tonhöhe eines Tones einwandfrei geändert werden kann.

Betrachtet man nämlich in Fig. 16 die stark

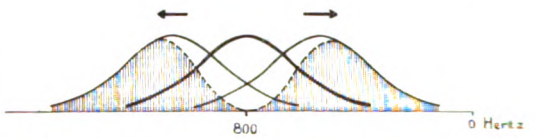


Fig. 16. Einfluß der Ermüdung eines Tones von 800 Hz. auf die Lage der maximalen Erregung bei anderen Frequenzen.

ausgezogene Kurve, die schematisch die Stärke der Erregung längs der Basilarmembran für einen Ton von 800 Hz. darstellt, so wird durch die Ermüdung bei einem darauffolgenden Ton anderer Frequenz jeweils die der Ermüdungsstelle zugekehrte Seite des Erregungsgebietes geschwächt, so daß die maximale Erregungsstelle für eine tiefere Frequenz nach den tieferen Frequenzen zu verschoben erscheint, während die höheren Frequenzen noch erhöht werden. Es wird daher die Ermüdung zur Folge haben, daß sämtliche Töne mit einer höheren Frequenz als der ermüdende Ton erhöht werden, während die mit einer tieferen Frequenz erniedrigt werden. Man könnte auch noch annehmen, daß durch die Ermüduug die Elastizität der Basilarmembran abnimmt.

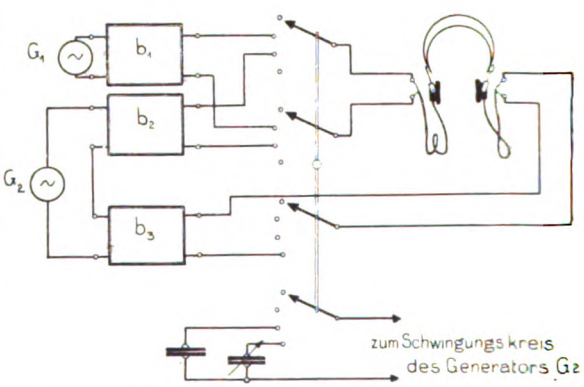


Fig. 17. Schaltung zur Messung der Frequenzänderung bei Ermüdung.

In diesem Falle jedoch müßte sich die Frequenz sämtlicher Töne erhöhen, was nicht beobachtet werden konnte.

Um diese Erscheinung zu messen, dient die Schaltung in Fig. 17. Schaltet man den vierarmigen Umschalter aus seiner obersten Ruhe-

1) G. v. Békésy, Physik. Zeitschr. **29**, 793, 1928. Es sei bei dieser Gelegenheit gestattet folgende Fehler der Arbeit zu berichtigen. In Fig. 4 soll es statt 360 und 330 Hertz heißen 240 bzw. 270 Hertz. Die Fig. 19 ist auf den Kopf zu stellen, dann ist in der oberen Flüssigkeitskammer der Wirbel besser sichtbar. Die Figuren 23 und 28 sind zu vertauschen.

Digitized by Google

lage abwärts, so ertönt zunächst der linke Fernhörer, der über die Eichleitung b_1 an den Generator G_1 geschaltet ist. Dies ist der Ermüdungston von 800 Hz. und normaler Lautstärke. Nach zwei Minuten wird bei dem nächsten tieferen Kontakt des Umschalters der Fernhörer an die Stromquelle G_2 geschaltet, deren Lautstärke mit der Eichleitung b_2 so eingestellt wird, daß der Ton etwa gleichlaut ist, wie der erste Ton am Ende der Ermüdung. In der letzten Stellung endlich ertönt für einen Augenblick der Generator G_2 im anderen unermüdeten Ohr, wobei dann festzustellen ist wann die Tonhöhe als gleich empfunden wird. Die Frequenz des Tones im unermüdeten Ohr kann nämlich durch Ändern des variablen Kondensators, der zum Schwingungskreis des elektromagnetischen Röhrengenerators führt, beliebig gegenüber der Frequenz im ermüdeten Ohr geändert werden.

Wie groß die Frequenzabweichung zwischen den beiden Ohren ist, nachdem das eine von ihnen durch einen Ton von 800 Hz. ermüdet worden ist, zeigt die Fig. 18 für verschiedene Frequenzen. Es zeigen sich allerdings große persönliche Verschiedenheiten, indem für einzelne Personen die maximale Frequenzabweichung nicht bei 1200

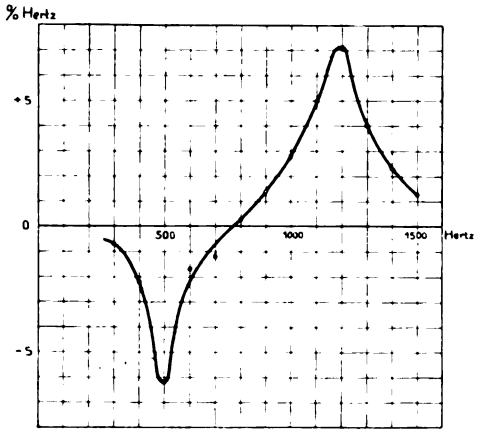


Fig. 18. Tonhöhenänderung für verschiedene Frequenzen bei der Ermüdung des Ohres durch einen Ton von 800 Hz.

und 500 Hz. erfolgt, sondern wie die folgende Tabelle z. B. zeigt bereits bei 1050 und 650 Hz.

Frequenz	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
Frequenzänderung in Proz.	− 1,4	− 2,0	− 3,5	− 5,6	− 4,6	+ 0,1	+ 5,4	+ 9,1	+ 7,8	+ 3,5	+ 1,4

Sowohl aus der Figur wie aus der Tabelle ist ersichtlich, daß tatsächlich die Töne erniedrigt werden, deren Frequenz tiefer liegt als die des ermüdenden Tones, während die Töne höherer Frequenz sich erhöhen. Diese Tonhöheänderung infolge Ermüdung stellt eine Erscheinung dar, die von den Theorien von Ewald und Bonnier, ter Kuile und Meyer wohl kaum in einfacher Weise verständlich gemacht werden kann.

Zusammenfassung.

Nach dem kurzen Erwähnen der Ermüdungserscheinungen beim Drucksinn wurde gezeigt, daß auch die Lautstärke eines konstanten Schalles infolge Ermüdung mit der Zeit beträchtlich abnehmen kann. Der persönliche Einfluß, die Frequenz- und Amplitudenabhängigkeit dieser Erscheinung wurden ermittelt. Auch Geräusche wurden untersucht und die Bedeutung der Ermüdung für die Lautstärkemessungen erwähnt. Ferner wurde festgestellt, daß die durch den Trommelfellspanner bewirkte Lautstärkeänderung eines Tones klein ist, so daß die Ermüdungserscheinungen lediglich für die Reizverhältnisse auf der Basilarmembran maßgebend sind. Es konnten daher aus den verschiedenen Hörtheorien gut überprüfbare Folgerungen gezogen werden, die für die Annahme sprechen, daß die Reizung der Basilarmembran durch die Druckwirkung des in der Schneckenflüssigkeit rotierenden Wirbels erfolgt. Die ebenfalls folgende Tonhöhenänderung bei vorhergehender Ermüdung konnte auch bestätigt werden.

Schließlich wurde noch die Spannung des Trommelfelles durch Erhöhung des äußeren Luftdruckes untersucht und festgestellt, daß die durch den Tensor bewirkte Spannung wohl nicht ausreichen kann um die im Ohr entstehenden Kombinationstöne vollständig zu erklären, so daß anzunehmen ist, daß sie zum größeren Teil durch die Gleichrichtwirkung in der Schnecke entstehen.

(Eingegangen 18. Januar 1929.)

Digitized by Google

Die Heitlersche Theorie der konzentrierten Lösungen.

Von Leo Vieth.

I. Einleitung.

Die theoretische Erforschung der konzentrierten Lösungen hat trotz vieler Versuche, und obwohl ein reiches experimentelles Material vorliegt, noch keine Theorie gezeitigt, die imstande ist, die zahlreichen Erscheinungen auf diesem Gebiete wie Dampfdruck, Mischungswärme, kritische Punkte, spezifische Wärmen, Volumveränderung, Brechung, innere Reibung usw. einheitlich zu erklären und quantitativ genau wiederzugeben. Die Dolezaleksche Theorie[1]), die jede Abweichung von der Additivität der Komponenteneigenschaften für das Gemisch durch Verbindungsbildung und Dissoziation erklärt, führt in ihren Folgerungen zu Widersprüchen mit der Erfahrung, wie G. C. Schmidt[2]) gezeigt hat. Die van der Waalssche Theorie[3]), die das Gemisch als eine einheitliche Flüssigkeit betrachtet, auf welche die van der Waalssche Zustandsgleichung wie auf einfache Flüssigkeiten angewendet wird, leidet an zu großer Kompliziertheit. Denn die charakteristischen Konstanten dieses einheitlich gedachten Gemisches lassen sich aus denen der Komponenten nur durch Einführung neuer, dem Gemische eigener Konstanten berechnen, so daß auf diese Weise sechs Konstanten in quadratischer Form in die Gleichung eingehen. Daher kann van der Waals aus dieser Gleichung mit Hilfe geometrischer Darstellung nur qualitativ die einzelnen Erscheinungen und Fälle, wie sie das Experiment bietet, ableiten. Dazu kommt, daß die Zustandsgleichung schon für einfache Flüssigkeiten nicht mehr genau gilt und dasselbe sicher auch bei Gemischen der Fall sein wird.

Die Schwierigkeiten, die sich dem Ansatze zu einer geeigneten Theorie der konzentrierten Lösungen entgegenstellen, sind in denselben Gründen zu suchen, wie sie für einfache Flüssigkeiten gelten. Es fehlt an der richtigen Vorstellung über die molekulare Struktur. Während beim festen kristallinischen Körper die Annahme, daß die Moleküle in starrer Wechselwirkung zueinander stehen und an eine Gleichgewichtslage gebunden sind, um die sie quasielastische Schwingungen ausführen, die besten Erfolge zeigt und ebenso beim Gas die Annahme, daß die Einzelmoleküle ohne merkliche Einwirkung von anderen Molekülen lediglich in ihrem Zustand der Translation, Rotation und Oszillation zu betrachten sind, zu einer guten Wiedergabe der Erfahrungsgesetze führt, ist eine passende Voraussetzung für Flüssigkeiten ungleich schwieriger. Denn wohl ist eine Wechselwirkung zwischen den Molekülen vorhanden, aber die Starrheit des Molekülverbandes ist aufgehoben, die Schwingungen sind nicht mehr klein und werden nicht um eine Gleichgewichtslage ausgeführt — das Charakteristikum des festen Körpers —, das Einzelmolekül kann seine Mittellage ändern und Zusammenstöße mit anderen Molekülen erleiden. Die Flüssigkeit stellt somit eine Zwischenstufe zwischen dem festen und gasförmigen Zustand dar. Einen Versuch, der molekularen Struktur dieses Mittelfalles nahe zu kommen und das Wesentliche herauszuarbeiten, machte W. Jäger[1]) mit der Konstruktion der idealen Flüssigkeit, von der dann auf wirkliche Flüssigkeiten geschlossen werden sollte, wie man in der kinetischen Gastheorie von idealen Gasen auf wirkliche schließt.

Aus molekulartheoretischen Betrachtungen heraus hat W. Heitler[2]) in jüngster Zeit für Gemische eine Theorie entwickelt, die sich durch Einfachheit und Durchsichtigkeit in ihren inneren Zusammenhängen auszeichnet. Es soll in der folgenden Arbeit, welche den wesentlichen Inhalt meiner der philosoph. und naturw. Fakultät Münster eingereichten Dissertation enthält, unternommen werden, diese neue Theorie einer Kritik zu unterziehen, die theoretische Berechtigung der in den Ansätzen gemachten Voraussetzungen mit ihren Vereinfachungen zu untersuchen und die abgeleiteten Formeln auf ihre Richtigkeit bzw. Annäherung an die Erfahrung durch Vergleich der aus den Formeln berechneten theoretischen Werte mit den experimentell gemessenen zu prüfen.

2. Darstellung der Heitlerschen Theorie und Kritik der Ansätze.

Heitler betrachtet das Flüssigkeitsgemisch in ähnlicher Weise wie van der Waals als ein „neues physikalisches Individuum", das durch Einwirkung der reinen Komponenten aufeinander entsteht. Ein Gemisch gilt so lange als normal, als es sich aus zwei „neutralen chemisch nicht reagierenden Flüssigkeiten" zusammensetzt, im Gegensatz zu Dolezalek, der schon jedes Abweichen von der Additivität der Eigenschaften als anormal bezeichnet. Anormalität tritt bei Heitler erst ein, wenn beim Mischen „die chemische Beschaffenheit einer Komponente verändert wird", etwa durch Hydratation oder ähnliches.

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 727, 1908; **71**, 191, 1910; **83**, 40, 1913.
2) Zeitschr. f. phys. Chem. **121**, 221, 1926.
3) J. D. van der Waals, Kontinuität, übers. F. Roth. Leipzig 1881. Geometrische Darstellung: Tammann, Handb. d. Phys. **10**.

1) Handb. d. Phys. **9**, 450.
2) Ann. d. Phys. **80**, 629, 1926.

Digitized by Google

Der Gang der Ableitung der Theorie ist kurz der, daß Heitler die Plancksche Funktion $\Phi = S - \frac{U+pV}{T}$ für alle Phasen, die beiden flüssigen und die dampfförmige, bestimmt und dann die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung anwendet, die besagt, daß die Ableitungen von Φ nach den Molekülzahlen für alle Phasen gleich sein müssen. Dadurch erhält er vier Gleichungen, aus denen er seine Formeln entwickeln kann.

Das Wesentliche dieser Theorie liegt in den Ansätzen für die einzelnen Phasen, namentlich für U und S der flüssigen, und in der ihnen zugrundeliegenden molekulartheoretischen Betrachtung.

Es sollen nun zunächst die Voraussetzungen untersucht und mit der Erfahrung verglichen werden.

Für den Dampf werden die idealen Gasgesetze vorausgesetzt, so daß Φ der Dampfphase ohne weiteres angegeben werden kann, da für Gasmischungen alle Größen bekannt sind. Diese Voraussetzung ist aber eine große Vereinfachung, die Ungenauigkeit in die Gleichungen hereintragen wird, da es sich um gesättigte Dämpfe handelt, die nicht weit von ihrem Kondensationspunkte entfernt sind. Von Interesse ist der Ansatz für die flüssige Phase. Handelt es sich um teilweise mischbare Flüssigkeiten, so wird jede der beiden flüssigen Phasen im allgemeinen beide Komponenten enthalten; die beiden Phasen unterscheiden sich also nur durch die Konzentration und können deshalb einen gemeinsamen Ansatz erhalten, mit sinngemäßer Veränderung der Molekülzahlen. In Ermangelung einer kinetischen Theorie — auch Jäger macht keinen Ansatz für U — benutzt Heitler die des festen Körpers und setzt:

$$U = U_0 + 3\,NkT.$$

(N ist die Anzahl der Moleküle in der Mischung.)

U_0 berechnet sich folgendermaßen: Die Moleküle des Stoffes a und des Stoffes b mögen die wahrscheinlichste Verteilung in dem Gemisch besitzen und in Form eines kubischen Gitters angeordnet sein. Ferner sollen nur die Kräfte unmittelbar benachbarter Moleküle berücksichtigt werden. Dann gibt es drei Kombinationen von Energiebindungen zwischen den Molekülen, nämlich u_{aa}, u_{bb}, u_{ab}, je nachdem zwei Moleküle des Stoffes a, bzw. des Stoffes b oder ein Molekül a und ein Molekül b nebeneinanderliegen. Mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung ergibt sich die Anzahl der einzelnen Bindungen, die von dem Mischungsverhältnis abhängt. U_0 stellt sich dann dar, wenn die molekulare Konzentration mit x bezeichnet wird:

$$U_0 = 3N\left(u_{aa}x^2 + u_{bb}(1-x)^2 + 2\,u_{ab}x(1-x)\right).$$

Wird nun ein Mol des Stoffes a in einer unendlichen Menge von b beim absoluten Nullpunkt gelöst, dann werden Nb-Moleküle (N ist jetzt die Anzahl der Moleküle in einem Mol) aus ihrem Molekülverband entfernt, und an ihre Stelle treten N a-Moleküle. Es werden also $3N$ Bindungen a-a und $3N$ Bindungen b-b frei, dafür $6N$ Bindungen a-b gebunden. Die Differenz der Bindungsenergien ergibt die Mischungswärme $\lambda_{ab} = -3N(u_{aa} + u_{bb} - 2\,u_{ab})$.

Da ferner $-3Nu_{aa} = \lambda_a$ die Verdampfungswärme darstellt, läßt sich U_0 auch schreiben: $U_0 = \lambda_{ab}x(1-x) - \lambda_a x - \lambda_b(1-x)$.

U_0 ist somit dargestellt durch die Mischungswärme und die Verdampfungswärmen. Vorausgesetzt ist dabei, daß $\lambda_{ab} = \lambda_{ba}$, daß also die gleiche Mischungswärme entsteht, wenn ein Mol a in sehr vielem b oder ein Mol b in sehr vielem a gelöst wird. Diese Annahme ist meistens nicht richtig, wie Tabelle I, aus Messungen von Timofejew[1]) zusammengestellt, beweist.

Tabelle I.

1 Mol Benzol in ∞ Anilin	. . . . .	− 600 cal
„ Anilin in ∞ Benzol	. . . . .	− 1160 „
1 Mol Chloroform in ∞ Äthylacetat	. .	+ 1340 „
„ Äthylacetat in ∞ Chloroform	. .	+ 2170 „
1 Mol Tetrachlork. in ∞ Heptan	. . .	− 170 „
„ Heptan in ∞ Tetrachlork.	. . .	− 240 „
1 Mol Benzol in ∞ Chloroform	. . . .	+ 430 „
„ Chloroform in ∞ Benzol	. . . .	+ 240 „
1 Mol Tetrachlork. in ∞ Anilin	. . . .	− 1080 „
„ Anilin in ∞ Tetrachlork.	. . . .	− 2100 „
1 Mol Tetrachlork. in ∞ Pyridin	. . . .	+ 300 „
„ Pyridin in ∞ Tetrachlork.	. . . .	− 300 „
1 Mol Benzol in ∞ Heptan	. . . . .	− 690 „
„ Heptan in ∞ Benzol	. . . . .	− 1050 „
1 Mol Propylalkohol in ∞ Heptan	. . .	− 2200 „
„ Heptan in ∞ Propylalkohol	. . .	− 390 „
1 Mol Äthylalkohol in ∞ Chloroform	.	− 2300 „
„ Chloroform in ∞ Äthylalkohol	.	+ 1400 „

Die Werte liegen teilweise sehr weit auseinander und haben sogar in einzelnen Fällen verschiedenes Vorzeichen. Die Gemische mit Alkoholen bilden dabei noch eine Sonderklasse.

Auch theoretisch ist die Verschiedenheit von λ_{ab} und λ_{ba} einleuchtend. Hat nämlich Stoff a eine andere Gitterkonstante als b, so müssen die sechs Bindungen u_{ab}, die ein a-Molekül in einem b-Gitter zu den sechs umliegenden b-Molekülen hat, einen anderen Energiewert darstellen als sechs u_{ba} für ein b-Molekül in einem a-Gitter.

Ferner ist der Ansatz für die spezifischen Wärmen nicht richtig, wie überhaupt die potentielle Energie des festen Körpers für die Flüssigkeit nicht mehr zutreffen kann, aus Gründen, die

1) Landolt-Börnstein, Tabellen S. 1567.

Digitized by Google

schon in der Einleitung gesagt sind. Die Molwärmen der einfachen Flüssigkeiten weichen von dem Dulong-Petitschen Wert $3R = 5{,}96$ cal/g beträchtlich ab, wie aus der Tabelle II zu ersehen ist. Da nun die spezifischen Wärmen der Mischungen sich für jede Konzentration meistens ohne großen Fehler aus denen der Komponenten nach der Mischungsregel berechnen lassen, werden sie in gleichem Maße von $3R$ abweichen wie die der Komponenten.

Tabelle II.

Äthyläther . .	$-30^0 \cdot 37{,}9$	cal/g	(Regnault)
	$0^0 \cdot 39{,}2$	„	
	$+30^0 \cdot 40{,}5$	„	
Benzol	$+20^0 \cdot 31{,}83$	„	(Williams)
	$40^0 \cdot 32{,}87$	„	
	$60^0 \cdot 35{,}61$	„	
Chlorbenzol .	$+20^0 \cdot 34{,}8$	„	(Williams)
	$40^0 \cdot 35{,}5$	„	
	$60^0 \cdot 36{,}7$	„	
	$80^0 \cdot 38{,}3$	„	
Chloroform .	$-30^0 \cdot 27{,}4$	„	(Regnault)
	$0^0 \cdot 27{,}7$	„	
	$+60^0 \cdot 28{,}5$	„	
Aceton	$-80^0 \cdot 27{,}9$	„	(Parks u. Kelley)
	$+16^0 \cdot 29{,}8$	„	(Williams)
	$20^0 \cdot 30{,}05$	„	
	$40^0 \cdot 32{,}86$	„	
Schwefelkohlenstoff. .	$-30^0 \cdot 17{,}5$	„	(Regnault)
	$0^0 \cdot 17{,}9$	„	
	$+30^0 \cdot 18{,}3$	„	
Methylalkohol . .	$0^0 - 5^0 \cdot 18{,}3$	„	(Bose)
	$21^0 - 27^0 \cdot 19{,}4$	„	
	$38^0 - 42^0 \cdot 19{,}6$	„	
Toluol	$+20^0 \cdot 36{,}09$	„	(Williams)
	$40^0 \cdot 37{,}42$	„	
	$60^0 \cdot 38{,}88$	„	
Propylalkohol . .	$0^0 - 5^0 \cdot 32{,}0$	„	(Bose)
	$21^0 - 27^0 \cdot 34{,}1$	„	
	$39^0 - 42^0 \cdot 35{,}8$	„	

Die Verhältnisse werden noch komplizierter dadurch, daß die Molwärmen der Flüssigkeiten sich mit der Temperatur ändern, wie ebenfalls die Tabelle II zeigt. Zum Teil sind die Änderungen gering, können aber öfter bei einem Temperaturunterschied von 40^0—60^0 mehr als 10 Proz. ausmachen. Der von Heitler angenommene Wert $3RT$ der temperaturabhängigen potentiellen Energie müßte also durch das Integral: $\int C dT$ ersetzt werden, wo C von der Konzentration der Mischungskomponenten und der Temperatur abhängt.

Der Ansatz für die Entropie setzt sich aus zwei Teilen zusammen, nämlich dem, der von der Vertauschbarkeit der Moleküle, und dem, der von den spezifischen Wärmen herrührt. Der erste Teil ist sogleich bestimmbar. Für den zweiten benutzt Heitler den Debyeschen Ansatz für ein Kontinuum, bei dem noch die Größe $\frac{\varepsilon}{q}$ für das Gemisch aus den Komponenten zu berechnen ist. (ε ist mittlerer Molekülabstand, q Schallgeschwindigkeit.) Um die Rechnung durchführen zu können, werden auch hier einige Vereinfachungen gemacht. Insbesondere wird bei den longitudinalen Schwingungen in der Flüssigkeit vorausgesetzt, daß der Elastizitätskoeffizient zwischen einem Molekül a und Molekül b: $\alpha_{ab} = \sqrt{\alpha_a \cdot \alpha_b}$ ist, wo α_a den Elastizitätskoeffizienten zwischen zwei Molekülen a bedeutet. Es ist nicht offensichtlich, daß hier, wie Heitler meint, ein wesentlich anderes Problem vorliegt als bei U_0, wo entsprechend $u_{ab} = \sqrt{u_a \cdot u_b}$ gesetzt werden könnte. Leider läßt sich die Formel $\frac{\varepsilon}{q} = \left(\frac{\varepsilon_a}{q_a}\right)^x \cdot \left(\frac{\varepsilon_b}{q_b}\right)^{1-x}$ experimentell nicht nachprüfen, um etwas über die Richtigkeit dieses Entropieansatzes aussagen zu können.

Zusammengefaßt ergibt sich somit:

Ein Teil der von Heitler eingeführten Vereinfachungen steht mit den experimentellen Daten in Widerspruch.

3. Vergleich der Formeln mit dem Experiment.

Aus den thermodynamischen Gleichungen, welche das Phasengleichgewicht bestimmen, werden von Heitler zunächst für völlig mischbare Flüssigkeiten 2 Dampfdruckformeln gewonnen, die eine eingehende Prüfung gestatten. Sie lauten.

a) $p = p_a x e^{-(1-x)^2 \frac{\lambda}{RT}} + p_b (1-x) e^{-x^2 \frac{\lambda}{RT}}$ [1].

1) In einer vor kurzem erschienenen Arbeit (Zeitschr. f. phys. Chem. **137**, 421, 1928) erhält J. J. van Laar aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung unter Anwendung der Gleichgewichtsbedingung auf das thermodynamische Potential: $U + pV - TS$ eine Dampfdruckformel, die der Heitlerschen sehr ähnlich sieht. Sie lautet:

$$p = p_1 x e^{\frac{w_1}{RT} + \eta_1} + p_2 (1-x) e^{\frac{w_2}{RT} + \eta_2}.$$

(x ist hier wie bei Heitler gebraucht, van Laar schreibt $1-x$ statt x.) $w_1 = \frac{dw}{dn_1}$. w ist die absorbierte Mischungswärme, wenn x Mol der Komponente 1 mit $1-x$ Mol der Komponente 2 gemischt werden, nach Heitler $= -\lambda (1-x) x$. Setzt man in $w_1 = \frac{dw}{dn_1} = w - (1-x) \frac{dw}{d(1-x)}$ für $w: -\lambda x (1-x)$ ein, so erhält man $w_1 = -(1-x)^2 \lambda$, ebenso $w_2 = -x^2 \lambda$, also den gleichen Ausdruck wie bei Heitler. Die van Laarsche Formel unterscheidet sich somit nur durch das Zusatzglied $\eta_1 = \log \frac{a}{v} - \log \frac{a_1}{v_1}$ und $\eta_2 = \log \frac{a}{v} - \log \frac{a_2}{v_2}$, deren Verschwinden nur in Ausnahmefällen zutreffen wird.

Digitized by Google

b) $\frac{\pi_a}{\pi_b} = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{p_a}{p_b} e^{-\frac{\lambda}{RT}(1-2x)}$.

p Dampfdruck der Mischung,
p_a Dampfdruck des Stoffes a,
π_a Partialdruck des Stoffes a,
λ molare Mischungswärme,
x molare Konzentration des Stoffes a.

Die Formeln zeichnen sich durch große Einfachheit aus und enthalten als einzige Konstante die Mischungswärme. Aus Gleichung a) folgt, daß p eine nach unten konvexe Kurve darstellen muß, wenn λ positiv ist, eine nach unten konkave Kurve, wenn λ negativ ist, eine gerade Linie, wenn $\lambda = 0$ ist. Diese Beziehung, die von der Formel gefordert wird, ist bereits früher von G. C. Schmidt[1]) auf Grund seiner Versuche aufgestellt worden. Das von Heitler eingeführte und als Mischungswärme bezeichnete λ stimmt also mit den experimentell gemessenen Mischungswärmen im Vorzeichen überein. Eine Ausnahme davon bilden die Alkohol-Wasser-Gemische, allerdings nicht ganz; wie weit jedoch, wird noch erörtert werden.

Im folgenden wird hauptsächlich Formel a) untersucht, weil einerseits viel mehr Gesamtdrucke als Partialdrucke von Gemischen vorliegen, weiter die Gesamtdrucke bei verschiedenen Temperaturen gemessen sind, die Partialdrucke meistens nicht, andererseits die Genauigkeit der Formel a) die von b) mitbedingt, da beide aus denselben Gleichungen gewonnen werden. Um nun Formel a) zu prüfen, wird am besten so verfahren, daß die Untersuchung in drei zu beantwortende Fragen zerlegt wird.

1. Ergibt sich λ, das aus den Dampfdrucken für $x = 1/2$ berechnet werden kann, bei verschiedenen Temperaturen als eine Konstante, wie es als Mischungswärme beim absoluten Nullpunkt sein muß?

2. Zeigt sich λ bei konstanter Temperatur für alle Konzentrationen x als eine Konstante, wie es die Theorie verlangt?

3. Fällt die Kurve von p, die man für alle Konzentrationen durch Einsetzen des für $x = 1/2$ berechneten λ in die Formel a) erhält, mit der experimentellen zusammen?

Zur Beantwortung sind die nachfolgenden Tabellen, die einen kurzen Auszug aus meinen Rechnungen darstellen, zusammengestellt.

ad 1. Tabelle III enthält die λ-Werte von 14 Gemischen, die bei verschiedenen Temperaturen aus den Dampfdrucken mittels der Heitlerschen Formel a) berechnet sind. (Die Literatur der Dampfdrucke ist am Schluß aufgeführt.)

Es ist nämlich:

$$\lambda = -4RT \ln \frac{2p}{p_a + p_b}.$$

p ist der Dampfdruck der Mischung bei der Konzentration $x = 1/2$. Um zu entscheiden, ob Konstanz von λ vorliegt, ist zu bedenken, daß etwaige Beobachtungsfehler Ungenauigkeit bei der Berechnung von λ ergeben können. Eine gewisse Handhabe zur Beurteilung hat man an der Abweichung der λ-Werte voneinander, die man bei gleicher Temperatur und Konzentration aus den Dampfdrucken verschiedener Forscher findet. Wie groß die Abweichung werden kann, zeigen die Gemische 5 und 8. Für Gemisch 5 ist die Abweichung bei 30° 12 Proz., für 8 teilweise noch viel mehr. Im Durchschnitt wird sie natürlich nicht so groß sein, aber die mangelnde Reinheit der organischen Substanzen wird immer einen Fehler in die Messungen hereinbringen. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes kann man die λ-Werte als konstant betrachten bei den Gemischen 3, 6, 7, 10, 14, mit steigender Temperatur fallend bei 1, 2, 4, 5, leicht ansteigend bei den Alkohol-Wasser-Gemischen 11, 12, 13. Gemisch 9 ergibt konstante, 8 nicht eindeutige λ aus den Drucken von G. C. Schmidt, 9 und 8 fallende λ aus den Drucken von Dolezalek und Schulze. Das Resultat des Vergleichs ist also, daß mit Ausnahme der Alkohol-Wasser-Gemische, die auch in anderen Eigenschaften abnorm sind, die λ-Werte zu gleichen Teilen konstant sind und mit steigernder Temperatur fallen. Der Grund, weshalb die einen fallen, die anderen konstant sind, ist nicht ersichtlich.

Zusammenfassend ergibt sich somit: Berechnet man λ bei verschiedenen Temperaturen aus den experimentell bestimmten Dampfdrucken, so erhält man keineswegs immer einen konstanten Wert, wie es die Theorie verlangt.

Tabelle III.

λ aus den Dampfdrucken berechnet.

1. Chloroform—Schwefelkohlenstoff		2. Benzol—Schwefelkohlenstoff	
t°	(Schmidt)	t°	(Schmidt)
0	− 408,8 cal	0	− 400,6 cal
10	− 378,5 „	10	− 309,1 „
20	− 323,3 „	20	− 238,4 „
30	− 311.0 „	30	− 276.4 „
40	− 286,2 „	40	− 185,2 „
60	− 212,2 „	60	− 191,4 „
80	− 210,0 „	80	− 161,3 „

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **121**, 253, 1926.

Digitized by Google

3. Benzol—Methylalkohol

t^0	(Schmidt)
0	— 1113 cal
10	— 1258 ,,
20	— 1220 ,,
30	— 1157 ,,
40	— 1228 ,,
60	— 1309 ,,
80	— 1340 ,,
100	— 1236 ,,

4. Benzol—Propylalkohol

t^0	(Schmidt)
0	— 1220 cal
10	— 1204 ,,
20	— 1195 ,,
30	— 1212 ,,
40	— 1195 ,,
50	— 1148 ,,
60	— 1066 ,,
70	— 1063 ,,

5. Aceton—Chloroform

t^0	(Schmidt)	(Schulze)
0	+ 439,4 cal	
10	+ 626,5 ,,	
20	+ 569,4 ,,	
30	+ 598,4 ,,	+ 527,8 cal
50	+ 529,7 ,,	
70		+ 390,6 ,,
90		+ 321,7 ,,

6. Benzol—Äthylacetat

t^0	(Schmidt)
0	— 118,8 cal
10	— 748,5 ,,
20	— 822,7 ,,
30	— 790,3 ,,
40	— 873,1 ,,
50	— 776,9 ,,
60	— 713,2 ,,

7. Aceton—Schwefelkohlenstoff

t^0	(Schmidt)
0	— 1025 cal
10	— 1088 ,,
20	— 1082 ,,
30	— 1063 ,,
35	— 1035 ,,

8. Benzol—Tetrachlorkohlenstoff

t^0	(Schmidt)	(Schulze)
10	— 95,7 cal	— 118,7 cal
20	— 63,6 ,,	— 120,4 ,,
30	— 5,4 ,,	— 104,8 ,,
40	— 24,7 ,,	— 55,7 ,,
50	— 39,1 ,,	
70	— 60,1 ,,	
85		— 22,1 ,,

9. Äther—Chloroform

t^0	(Schmidt, Dolezal.)
0	+ 282,3 cal
10	+ 282,0 ,,
20	+ 285,8 ,,
30	+ 314,4 ,,
60	+ 534,3 cal
80	+ 440,1 ,,
100	+ 385,6 ,,

10. Äthylalkohol—Schwefelkohlenstoff

t^0	(Burwinkel)
0	— 1212 cal
10	— 1225 ,,
20	— 1208 ,,
30	— 1215 ,,
40	— 1285 ,,

11. Propylalkohol—Wasser

t^0	(Wrewsky)
30,4	— 1054 cal
49,2	— 1091 ,,
66,0	— 1124 ,,
79,8	— 1131 ,,

12. Äthylalkohol—Wasser

t^0	(Wrewsky)
39,8	— 706 cal
54,8	— 719 ,,
74,5	— 756 ,,

13. Methylalkohol—Wasser

t^0	(Wrewsky)
40	— 282,3 cal
50	— 308,6 ,,
60	— 353,5 ,,

14. Tetrachlorkohlenstoff-Äthylalkohol

t^0	(Schreinemakers)
35	— 1179 cal
50	— 1203 ,,
60	— 1231 ,,
66	— 1211 ,,

ad 2. Aus der Theorie folgt, daß λ für alle Konzentrationen eine Konstante ist. Um dies zu prüfen, habe ich, da die Formel b) gestattet, aus den Partialdrucken für jede Konzentration x außer $x = 0{,}5$ λ zu bestimmen, mit Hilfe dieser Formel Tabelle IV berechnet. Die eingeklammerten Werte der 4 Gemische sind nach Formel a) gefunden.

Tabelle IV.

λ aus den Partialdrucken.

1. Chloroform—Aceton

x	$t = 35{,}17^0$
0,1	+ 433,1 cal
0,2	+ 501,1 ,,
0,3	+ 533,6 ,,
0,4	+ 665,0 ,,
0,5	(+ 560,8) ,,
0,6	+ 403,3 ,,
0,7	+ 548,5 ,,
0,8	+ 576,6 ,,
0,9	+ 631,3 ,,

2. Schwefelkohlenstoff—Methylal

x	$t = 35{,}17^0$
0,1	— 581,0 cal
0,2	— 581,4 ,,
0,3	— 653,1 ,,
0,4	— 818,0 ,,
0,5	(— 589,6) ,,
0,6	— 282,6 ,,
0,7	— 434,0 ,,
0,8	— 532,5 ,,
0,9	— 605,2 ,,

3. Äthyljodid—Äthylacetat

x	$t = 49{,}99^0$
0,1	— 237,3 cal
0,2	— 259,9 ,,
0,3	— 237,3 ,,
0,4	— 261,7 ,,
0,5	(— 283,3) ,,
0,6	— 263,3 ,,
0,7	— 303,3 ,,
0,8	— 287,3 ,,
0,9	— 277,5 ,,

4. Schwefelkohlenstoff—Aceton

x	$t = 35{,}17^0$
0,1	— 874,8 cal
0,2	— 943,3 ,,
0,3	— 1012 ,,
0,4	— 1237 ,,
0,5	(— 1012) ,,
0,6	— 552,1 ,,
0,7	— 774,0 ,,
0,8	— 907,2 ,,
0,9	— 1050 ,,

Einen Schluß, ob die so berechneten λ konstant oder nicht konstant sind, möchte ich aber hieraus nicht ziehen, da die λ-Werte stark um einen Mittelwert schwanken und die Kurve, welche eine Beziehung zwischen den λ und der Konzentration darstellt, einen ganz unregelmäßigen Verlauf zeigt. Es rührt dies sicher zum großen Teil daher, daß die Partialdrucke nicht genau gemessen sind.

Zur Prüfung von λ wurde deshalb ein anderer

Digitized by Google

Weg beschritten. Von den Gemischen, aus deren Dampfdrucken ich λ berechnet habe, sind auch die experimentellen Mischungswärmen für je 10 Gewichtsprozent, auf 1 g Mischung bezogen, gemessen worden. Diese werden wie folgt umgerechnet.

$$a\ \text{g} \quad \text{Stoff } A + (1-a)\ \text{g} \quad \text{Stoff } B \text{ ergeben} \quad w\ \text{cal}$$

$$\frac{a}{A}\ \text{Mol} \quad ,, + \frac{1-a}{B}\ \text{Mol} \quad ,, \quad ,, \quad w\ \text{cal}$$

$$\frac{\frac{a}{A}}{\frac{a}{A}+\frac{1-a}{B}}\ \text{Mol} \quad ,, + \frac{\frac{1-a}{B}}{\frac{a}{A}+\frac{1-a}{B}}\ \text{Mol} \quad ,, \quad ,, \quad \frac{w}{\frac{a}{A}+\frac{1-a}{B}}\ \text{cal},$$

abgekürzt: x Mol $A + (1-x)$ Mol B ergeben $\dfrac{w}{\frac{a}{A}+\frac{1-a}{B}}$ cal

Nun ist aber nach der Heitlerschen Theorie $\lambda\,(1-x)\,x$ die Mischungswärme von x Mol A mit $(1-x)$ Mol B, also $\lambda\,(1-x)\,x = \dfrac{w}{\frac{a}{A}+\frac{1-a}{B}}$.

Hieraus ist λ zu berechnen. Um nun das aus den Dampfdrucken berechnete λ von dem λ zu unterscheiden, in das die gemessenen Mischungswärmen umgerechnet sind, soll letzteres mit λ' bezeichnet werden. $\lambda' = w \cdot \dfrac{aB + (1-a)\,A}{a\,(1-a)}$ cal.

Nach dieser Formel sind in der nachfolgenden Tabelle V die λ' von 10 Gemischen für je 10 Gewichtsprozent berechnet. w ist außer bei den Alkoholen bei Zimmertemperatur gemessen. Tabelle V zeigt, daß die λ' zwischen zwei Grenzwerten verlaufen, als die man die experimentellen Werte von Timofejew ansehen kann. λ' ist also mit der Konzentration veränderlich. Die wachsende Konzentration gibt in der Tabelle der zu zweitgenannte Stoff einer Mischung an.

Tabelle V.

Die in λ' umgerechneten Mischungswärmen.

1. $CHCl_3$		2. C_6H_6		3. C_6H_6		4. C_6H_6		5. C_2H_6CO	
a	$-CS_2$	a	$-CS_2$	a	$-CH_3OH$	a	$-C_3H_7OH$	a	$-CHCl_3$
0,1	− 545,4	0,1	− 525,8	0,1	− 907,7	0,1	− 1690,8	0,1	+ 1434,6
0,2	− 561,7	0,2	− 554,8	0,2	− 587,6	0,2	− 1201,6	0,2	+ 1573,3
0,3	− 572,9	0,3	− 591,8	0,3	− 530,4	0,3	− 1010,0	0,3	+ 1644,7
0,4	− 595,7	0,4	− 589,6	0,4	− 477,1	0,4	− 885,5	0,4	+ 1829,9
0,5	− 621,8	0,5	− 585,9	0,5	− 435,9	0,5	− 809,3	0,5	+ 1973,0
0,6	− 638,1	0,6	− 602,2	0,6	− 395,1	0,6	− 782,4	0,6	+ 2099,1
0,7	− 638,5	0,7	− 601,4	0,7	− 364,1	0,7	− 685,0	0,7	+ 2180,7
0,8	− 643,7	0,8	− 597,1	0,8	− 344,2	0,8	− 614,2	0,8	+ 2263,4
0,9	− 677,6	0,9	− 605,6	0,9	− 334,6	0,9	− 559,2	0,9	+ 2310,7

6. C_6H_6		7. C_2H_6CO		9. $C_4H_{10}O$		11. C_3H_7OH		12. C_2H_5OH	
a	$CH_3COOC_2H_5$	a	$-CS_2$	a	$-CHCl_3$	a	$-H_2O$	a	$-H_2O$
0,1	− 203,2	0,1	− 1139,8	0,1	+ 2284,4	0,1	− 474,1	0,1	+ 37,0
0,2	− 168,4	0,2	− 1278,2	0,2	+ 2289,4	0,2	− 414,6	0,2	+ 94,5
0,3	− 141,8	0,3	− 1323,4	0,3	+ 2251,6	0,3	− 315,1	0,3	+ 178,7
0,4	− 127,8	0,4	− 1366,6	0,4	+ 2367,0	0,4	− 229,3	0,4	+ 293,3
0,5	− 120,3	0,5	− 1341,9	0,5	+ 2453,2	0,5	− 134,3	0,5	+ 454,9
0,6	− 118,0	0,6	− 1352,0	0,6	+ 2385,8	0,6	− 0,0	0,6	+ 680,8
0,7	− 122,4	0,7	− 1272,6	0,7	+ 2371,4	0,7	+ 187,5	0,7	+ 955,4
0,8	− 132,6	0,8	− 1487,8	0,8	+ 2338,4	0,8	+ 516,5	0,8	+ 1284,0
0,9	− 143,2	0,9	− 1716,0	0,9	+ 2131,3	0,9	+ 962,0	0,9	+ 1619,4

Nun sind in Tabelle VII die Dampfdrucke verschiedener Gemische berechnet worden, indem das aus den experimentellen Dampfdrucken mit Hilfe der Formel a) für $x = 0{,}5$ berechnete λ (siehe Tabelle III) in die Formel eingesetzt ist und so der Dampfdruck p für die anderen Konzentrationen errechnet wurde. Diese berechneten Kurven haben drei Punkte mit den gemessenen

Digitized by Google

gemeinsam, nämlich für $x = 0$, $x = 0{,}5$, $x = 1$. Vergleicht man nun den Verlauf von λ' eines Gemisches mit seinen gemessenen und berechneten Dampfdruckkurven (die Bezifferung der Gemische ist in Tabelle III, V, VI, VII, die gleiche), so läßt sich folgender Zusammenhang feststellen: Fällt die Kurve der in einem Diagramm aufgetragenen λ' mit wachsender Konzentration, so verläuft die gemessene Dampfdruckkurve erst oberhalb, dann unterhalb der berechneten.

Diese Regel gilt für negative λ', für positive ist sie umgekehrt. Für beide Vorzeichen bedeutet das aber, daß das λ der berechneten Kurve im ersten Teil der Kurve bis zu $x = 0{,}5$ größer, im zweiten Teil kleiner sein muß als das λ für $x = 0{,}5$, wenn die berechnete Kurve mit der gemessenen zusammenfallen soll, und daß dieser geforderte Verlauf des λ vom größeren zum kleineren Wert genau der Veränderlichkeit des experimentellen λ' entspricht. Die Regelmäßigkeit dieser Tatsache und der Umstand, daß die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Dampfdrucken groß oder klein sind, je nachdem ob das λ' zwischen weit oder wenig auseinanderliegenden Grenzwerten verläuft, berechtigen zu dem Schluß, daß λ in den Dampfdrucken eine ähnliche Veränderlichkeit zeigt wie λ' und also nicht für alle Konzentrationen konstant ist. Eine Ausnahme von der Regel machen die Alkohol-Wasser-Gemische, deren abnormes Verhalten sich auch hier zeigt.

Wenn λ auch gleiches Vorzeichen aufweist und für verschiedene Konzentrationen einen ähnlichen Verlauf nimmt wie λ', so weichen beide doch im Zahlenwert beträchtlich voneinander ab, wie Tabelle VI zeigt. In dieser sind die λ-Werte der Dampfdrucke bei 20° für $x = 0{,}5$ verglichen mit den λ'-Werten für $x = 0{,}5$, die aus der λ'-Kurve interpoliert sind. Dieser große Unterschied zwischen beiden läßt es nicht zu, daß die λ-Werte in der Dampfdruckformel durch die λ'-Werte ersetzt werden können.

Zusammenfassend ergibt sich: Die Voraussetzung der Theorie, daß λ für alle Konzentrationen konstant ist, ist im allgemeinen nicht richtig. λ zeigt in den Dampfdrucken einen ähnlichen Verlauf wie die gemessenen und umgerechneten Mischungswärmen, stimmt aber mit ihnen mit Ausnahme des Vorzeichens nicht überein.

ad 3. Die aus den Dampfdrucken für $x = {}^1/_2$ errechneten λ-Werte sind wie schon gesagt in die Formel a) eingesetzt und die Drucke der anderen Konzentrationen berechnet. In Tabelle VII ist ein kurzer Auszug meiner Rechnungen niedergelegt. Die experimentellen Daten sind neben den berechneten aufgeführt und die Differenz in Prozenten, bezogen auf die experimentellen Werte,

Tabelle VI.

Vergleich von λ und λ'.

1. Chloroform-Schwefelkohlenstoff	2. Benzol-Schwefelkohlenstoff
λ : λ'	λ : λ'
$-323{,}3 \cdot -590{,}4$	$-238{,}4 \cdot -583{,}0$
3. Benzol-Methylalkohol	**4. Benzol-Propylalkohol**
λ : λ'	λ : λ'
$-1220 \cdot -531{,}3$	$-1195 \cdot -852{,}8$
5. Aceton-Chloroform	**6. Benzol-Äthylacetat**
λ : λ'	λ : λ'
$+569{,}4 \cdot +2137$	$-822{,}7 \cdot -119{,}3$
7. Aceton-Schwefelkohlenstoff	**8. Äther-Chloroform**
λ : λ'	λ : λ'
$-1082 \cdot -1335$	$+285{,}6 \cdot +2380{,}0$

angegeben. Aus den Prozenten ist dann für jede Temperatur ein Mittelwert gebildet, in welchem die Konzentration $x = {}^1/_2$, die ja nach Rechnung immer gleiche Werte haben muß, nicht mitgezählt ist. Am Schluß der Tabelle ist ein Vergleich der Dampfdrucke von A. Schulze und G. C. Schmidt geführt, der eine ungefähre Abschätzung der Beobachtungsfehler erlaubt. Danach könnte man eine Abweichung der berechneten Werte von den gemessenen mit 2,5 Proz. durchaus noch den Beobachtungsfehlern zuschreiben. Es ist einleuchtend, daß eine theoretische Kurve, die drei Punkte mit der experimentellen gemeinsam hat, von vorn herein eine gewisse Übereinstimmung mit ihr besitzen muß. Wenn daher die berechneten Werte von verhältnismäßig guter Annäherung sind, so ist diese zum Teil in jenem Grunde zu suchen. Selbst wenn den Abweichungen die oben angeführten 2,5 Proz. als Grenze der möglichen experimentellen Fehler zugrundegelegt werden, so zeigt die Tabelle deutlich, daß etwa bei der Hälfte der Gemische die Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Werten weit größer sind.

Zusammenfassend ergibt sich somit: Berechnet man λ für $x = 0{,}5$ aus den experimentell gefundenen Dampfdrucken und setzt diesen Wert für alle Konzentrationen ein, so zeigen die so berechneten Dampfdrucke bei gewissen Mischungen Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten, bei anderen Gemischen weichen sie aber weit von den experimentellen ab. Diese Abweichungen lassen sich nicht durch fehlerhafte Messungen erklären, wohl aber durch die Inkonstanz des λ bei verschiedenen Konzentrationen. Daher ist die Dampfdruckformel in der bisherigen

Digitized by Google

Tabelle VII.

1. Chloroform-Schwefelkohlenstoff.

	0°			20°			40°			60°		
CS_2	gem.	ber.	Proz.	gem.	ber.	Proz.	gem.	ber.	Proz.	gem.	ber.	Proz.
0,1	75,7	79,8	5,4	184	194	5,4	418	426	1,9	825	832	0,8
0,2	88,8	92,2	3,8	216	218,5	1,2	463	471	1,7	887	896	1,0
0,3	99,3	101,2	1,9	237	238	0,4	504,5	507	0,5	943	951	0,8
0,4	106,5	108,1	1,5	255	253	0,8	537	536	0,2	992	998	0,6
0,5	113,4	113,4		266	266		561	561		1038	1038	
0,6	119,1	117,6	1,3	277	276,5	0,2	584	581,5	0,4	1077	1072	0,5
0,7	121,5	122,0	0,4	285,5	285,5	0,0	599,5	599	0,1	1106	1102	0,4
0,8	123,3	123,5	0,2	294	292,5	0,5	615	613	0,3	1128	1127	0,1
0,9	124,4	125,1	0,6	298	298	0,0	624	623,5	0,1	1147	1147	0,0
			1,9			1,1			0,7			0,5

2. Benzol-Schwefelkohlenstoff.

	0°			20°			40°			60°		
CS_2	gem.	ber.	Proz.	gem.	ber.	Proz.	gem.	ber.	Proz.	gem.	ber.	Proz.
0,1	44,3	47,1	6,3	108	110,5	2,3	248	246	0,8	503.	503	0,0
0,2	59,6	62,3	4,5	139	139,5	0,4	300	300	0,0	595	599	0,7
0,3	71,9	73,9	2,8	166	164,5	0,9	349	348	0,3	681	686	0,7
0,4	80,4	83,3	3,6	188	186,5	0,8	390	391	0,3	762	764	0,3
0,5	91,3	91,3		207	207		432	432		838	838	
0,6	99,8	98,4	1,4	228	226	0,9	471	470	0,2	909	907	0,2
0,7	109,0	105,0	3,7	245	243	0,8	512	508	0,8	982	973	0,9
0,8	116,7	111,5	4,5	264	261,5	1,0	550	544	1,1	1045	1037	0,8
0,9	122,5	118,1	3,6	282	279	1,0	588	580	1,4	1107	1101	0,5
			3,8			1,0			0,6			0,5

3. Benzol-Methylalkohol.

	0°			20°			40°			60°		
CH_3OH	gem.	ber.	Proz.	gem.	ber.	Proz.	gem.	ber.	Proz.	gem.	ber.	Proz.
0,1	36,4	41,5	14,0	106	122,4	15,5	270	298	10,4	622	660	6,1
0,2	44,1	48,1	9,1	128	139,4	8,9	335	343	2,4	742	768	3,5
0,3	48,5	48,8	0,6	138	144,5	4,3	354	358	1,3	802	805	0,4
0,4	48,8	49,0	0,4	143	144,8	1,3	360	361	0,4	811	812	0,2
0,5	49,1	49,1		145	145		363	363		816	816	
0,6	49,2	49,0	0,4	145	144,7	0,2	365	362	0,7	827	815	1,5
0,7	48,6	48,9	0,6	144	144,6	0,4	362	362	0,0	824	814	1,2
0,8	48,3	47,0	2,7	141	141,3	0,2	350	354	1,1	782	800	2,3
0,9	44,2	43,5	1,6	124	129,2	4,2	319	328	2,8	718	747	4,1
			3,7			4,4			2,4			2,4

4. Benzol—Propylalkohol.

	0°			20°			40°			60°		
C_3H_8O	gem.	ber.	Proz.	gem.	ber.	Proz.	gem.	ber.	Proz.	gem.	ber.	Proz.
0,1	27,5	26,8	2,5	79,1	76,7	3,0	198	190,5	4,3	428	418	2,3
0,2	27,7	26,3	5,1	81,1	76,0	6,3	203	191,5	5,7	437	423	3,2
0,3	27,2	26,1	4,0	80,8	75,4	6,7	202	190	5,9	434	421	3,0
0,4	27,0	26,1	3,3	78,0	74,9	4,0	196	188,5	3,8	423	416	1,6
0,5	26,5	26,5		75,1	75,1		188	188		410	410	
0,6	25,9	26,9	3,9	72,2	75,0	3,9	178,5	186	4,2	393	400	1,8
0,7	24,9	27,1	8,8	65,5	74,1	13,1	166	182	9,6	368	385	4,6
0,8	23,2	25,6	10,3	56,8	68,8	21,3	149	168,5	13,1	331	352	6,3
0,9	18,1	19,7	8,9	42,2	53,3	26,3	121	133,5	10,3	276	287	4,0
			5,9			10,6			7,1			3,5

Digitized by Google

5. Aceton—Chloroform.

$CHCl_3$	0° gem.	0° ber.	0° Proz.	20° gem.	20° ber.	20° Proz.	40° gem.	40° ber.	40° Proz.	50° gem.	50° ber.	50° Proz.
0,1	65,1	65,0	0,2	170	168,5	0,9	402	394	2,0	581	580	0,2
0,2	61,5	60,9	1,0	160	156,5	2,2	376	369	1,9	546	543	0,5
0,3	57,5	57,4	0,2	150	145,5	3,0	352	346	1,7	509	510	0,2
0,4	54,2	54,8	1,1	141	138	2,1	329	330	0,3	485	486	0,2
0,5	53,2	53,2		133,5	133,5		320	320		471	471	
0,6	53,5	52,9	1,1	135	133	1,5	321	318	0,9	476	468	1,7
0,7	54,0	53,7	0,6	138,5	136	1,8	328	323	1,5	489	474	3,1
0,8	55,8	55,6	0,4	147	142,5	3,1	342	334	2,3	508	490	3,5
0,9	58,0	58,1	0,2	152	151	0,7	352	350	0,6	522	513	1,7
			0,6			1,9			1,4			1,4

6. Benzol—Äthylacetat.

$C_4H_8O_2$	0° gem.	0° ber.	0° Proz.	20° gem.	20° ber.	20° Proz.	40° gem.	40° ber.	40° Proz.	60° gem.	60° ber.	60° Proz.
0,1	26,9	27,2	1,1	86,3	93,4	8,2	211,6	229,8	8,6	439	461	5,0
0,2	27,0	27,35	1,3	95,8	101,6	6,1	234,3	251,5	7,3	484	498	2,9
0,3	27,0	27,4	1,5	103,4	105,4	1,9	255,1	261,9	2,7	517	518,5	0,3
0,4	27,1	27,35	0,9	106,5	106,8	0,3	266,3	266,0	0,1	531	528,5	0,5
0,5	27,2	27,2		107,3	107,3		267,8	267,8		533	533	
0,6	27,1	26,9	0,7	104,6	106,5	1,8	258,2	266,4	3,2	525,5	531	1,0
0,7	26,9	26,6	1,1	101,3	104,8	3,5	246,3	262,7	6,7	510,5	523,5	2,5
0,8	26,5	26,0	1,9	94,3	100,5	6,6	231,9	252,7	9,0	478,5	506,5	5,9
0,9	26,0	25,4	2,3	83,4	91,5	9,7	213,8	231 9	8,5	445	474,5	6 6
			1,4			4,8			5,8			3,1

7. Aceton—Schwefelkohlenstoff.

CS_2	0° gem.	0° ber.	0° Proz.	20° gem.	20° ber.	20° Proz.	30° gem.	30° ber.	30° Proz.	35° gem.	35° ber.	35° Proz.
0,1	120,5	121,5	0,8	286	298	4,2	418	441	5,5	508	524	3,2
0,2	137	143,5	4,7	325	348	7,1	476	512	7,6	571	606	6,1
0,3	146	152,5	4,5	349	368	5,4	513	542	5,6	615	642	4,4
0,4	152	155	2,0	367	376	2,5	540	554	2,6	644	658	2,2
0,5	156	156		378	378		558	558		664	664	
0,6	159	157,5	0,9	382	379	0,8	566	560	1,1	671	667	0,6
0,7	158,5	156,5	1,3	381	378	0,8	565	558	1,2	667	665	0,3
0,8	157,5	154,5	1,9	371	372	0,3	551	549	0,4	654	653	0,2
0,9	148	146	1,4	353	351	0,6	530	517	2,5	618	615	0,5
			2,2			2,7			3,3			2,2

9. Äther—Chloroform.

$CHCl_3$	10° gem.	10° ber.	10° Proz.	30° gem.	30° ber.	30° Proz.	60° gem.	60° ber.	60° Proz.	100° gem.	100° ber.	100° Proz.
0,1	262	269	2,7	592	598	1,0	2,22	2,19	1,3	6,23	6,19	0,6
0,2	236	244,5	3,6	533	545	2,3	2,03	1,98	2,5	5,74	5,70	0,7
0,3	213	220	3,6	484	492,5	1,8	1,82	1,78	2,2	5,23	5,23	0,0
0,4	192	196	2,1	440	442,5	0,6	1,61	1,59	1,2	4,77	4,79	0,4
0,5	174	174		396	396		1,43	1,43		4,39	4,39	
0,6	154	154	0,0	355,5	355	0,1	1,30	1,30	0.0	4,03	4,05	0,5
0,7	137	136,5	0,4	321	320	0,3	1,20	1,205	0,4	3,74	3,78	1,1
0,8	124	122	1,6	288	291	1.0	1,13	1,145	1,3	3,52	3,57	1,4
0,9	110	110,5	0,5	264	269	1,9	1,11	1,115	0,5	3,38	3,42	1,2
			1,8			1,1			1,2			0,7

Digitized by Google

11. Propylalkohol—Wasser.

H_2O	30,4° gem.	30,4° ber.	Proz.	49,2° gem.	49,2° ber.	Proz.	66° gem.	66° ber.	Proz.	79,8° gem.	79,8° ber.	Proz.
0,1		39,4		109,4	118,9	8,7	238	257,5	8,2	438	474	8,2
0,2		44,2		123,6	131,8	6,6	265,5	284	7,0	488	518	6,1
0,3		46,1		132,2	137,0	3,6	284	295	3,9	516	537	4,0
0,4	46,6	46,7	0,2	137,2	138,5	0,9	294	298	1,4	535	543	1,5
0,5	47,0	47,0		139,2	139,2		299,5	299,5		545	545	
0,6	47,0	46,9	0,2	139,6	138,6	0,7	300,5	298	0,8	548	542	1,1
0,7	47,0	46,5	1,1	139,2	137,2	1,4	299	294,5	1,5	546	534	2,2
0,8	47,0	45,1	4,0	139,0	132,2	4,9	297	283	4,7	541	512	5,4
0,9	46,2	41,3	10,6	137,0	119,9	12,5	293,5	256	12,7	533	462	13,3
			3,2			4,9			5,0			5,2

12. Äthylalkohol—Wasser.

H_2O	39,8° gem.	39,8° ber.	Proz.	54,8° gem.	54,8° ber.	Proz.	74,5° gem.	74,5° ber.	Proz.
0,1	131,2	131,8	0,5	276	279	1,1	654,5	664	1,4
0,2	129,8	131,2	1,1	274	277	1,1	652	662	1,5
0,3	127,5	129,1	1,3	269,5	272,5	1,1	644	652	1,2
0,4	125,3	126,0	0,6	264	266	0,8	633	637	0,6
0,5	122,3	122,3		258	258		618	618	
0,6	117,8	117,1	0,6	250	246,5	1,4	599	592	1,2
0,7	112,5	110,1	2,1	240,5	232	3,5	575	557	3,1
0,8	105,5	99,2	6,0	227,5	209	8,1	543	503	7,4
0,9	90,5	82,0	9,4	198	173,5	12,4	482	420	12,9
			2,7			3,7			3,7

13. Methylalkohol—Wasser.

H_2O	39,9° gem.	39,9° ber.	Proz.	49,8 gem.	49,8 ber.	Proz.	59,4° gem.	59,4° ber.	Proz.
0,1	243	244	0,4	375	380	1,3	573	573	0,0
0,2	226	227	0,4	348	355	2,0	535	539	0,7
0,3	209	211	1,0	322	331	2,8	500	504	0,8
0,4	193	194	0,5	300	306	2,0	466	468	0,4
0,5	177	177		280	280		431	431	
0,6	160	158	1,2	255	252	1,2	394	390	1,0
0,7	142	138	2,8	228	221	3,1	354	344	2,8
0,8	120	115	4,2	191	185	3,1	306	290	5,2
0,9	90	87	3,3	147	143	2,7	244	225	7,8
			1,7			2,3			2,3

14. Tetrachlorkohlenstoff—Äthylalkohol.

C_2H_5OH	34,8° gem.	34,8° ber.	Proz.	50° gem.	50° ber.	Proz.	60° gem.	60° ber.	Proz.	66° gem.	66° ber.	Proz.
0,1	222	208	6,3	416	388	6,7	606	569	6,1	750	697	6,3
0,2	225	220,5	2,0	428	417	2,6	630	617	2,1	780	760	2,6
0,3	226	223,5	1,1	430,5	426,5	1,0	636	634	0,3	786	782	0,5
0,4	225,8	223,5	1,0	430	427	0,7	637	636	0,2	788,5	787	0,2
0,5	223,5	223,5		427,5	427,5		637	637		788,5	788,5	
0,6	218	222	1,8	420	424,5	1,1	625	633	1,3	777	783,5	0,9
0,7	208	219,5	5,5	405	419,5	3,6	602	626	4,0	754	774	2,7
0,8	188,5	208	10,3	374	399,5	6,8	562	599	6,6	708	741	4,6
0,9	156	177	13,5	317	347	9,5	487	526	8,0	614	657	7,0
			5,2			4,0			3,6			3,1

Digitized by Google

Abweichung der experimentellen Daten zwischen den Messungen von G. C. Schmidt und A. Schulze.

	Benzol—Tetrachlorkohlenstoff									Aceton—Chloroform		
	10°			30°			40°			30°		
CCl_4	Schulze	Schmidt	Proz.	Schulze	Schmidt	Proz.	Schulze	Schmidt	Proz.	Schulze	Schmidt	Proz.
0,0	44,6	46,2	3,5	115,8	122	5,1	177,3	187	5,2	281	283	0,7
0,2	50,0	51,7	3,3	123,9	126	1,7	187,8	191,5	1,9	248,8	252	1,3
0,4	54,3	53,4	1,7	130,2	129	0,9	196,0	198	1,0	221,7	221	0,3
0,5	56,4	54,0	4,1	132,6	132	0,5	199,3	202	1,3	212,1	209	1,5
0,6	58,2	54,8	6,2	134,7	133	1,3	201,8	204,5	1,3	205,2	213	3,7
0,8	61,3	56,5	8,5	137,6	139	1,0	205,5	210	2,1	218,6	232	5,8
1,0	62,4	57,3	8,9	138,1	141,4	2,3	206,6	213	3,0	247,2	253	2,3
			5,2			1,8			2,3			2,2

Form nicht geeignet, als quantitativ genaue Darstellung der Messungen angesehen zu werden.

Die Heitlersche Theorie läßt sich auch auf andere Weise prüfen. Für teilweise mischbare Flüssigkeiten läßt sich aus den zwei Gleichungen, welche das Gleichgewicht der beiden flüssigen Phasen bestimmen, der obere kritische Entmischungspunkt bestimmen, wenn man die Bedingungen anwendet, die für ihn gelten:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^3} = 0.$$ [1])

Nach einigen Umformungen ergibt sich für die kritische Temperatur $T_k = \frac{-\lambda}{2R}$, für die kritische Konzentration $x_k = 0{,}5$.

Mischungen mit positivem λ müssen also bei allen Temperaturen völlig mischbar sein. Die Formel ist die Grundlage für alle weiteren Ableitungen und ihre Richtigkeit von größter Bedeutung. Für ihre Nachprüfung fehlte es leider an genügend experimentellem Material. Denn von den meisten Gemischen, deren Entmischungskurve bekannt ist, sind die Dampfdrucke nicht gemessen und umgekehrt. Um für die Prüfung der T_k-Formel noch mehr experimentelles Material zu haben, wurden von mir folgende vier Gemische untersucht: Aceton—Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff—Äthylalkohol, Benzol—Propylalkohol und Benzol—Methylalkohol. Leider ließ sich nur von dem Gemisch Aceton—Schwefelkohlenstoff die Entmischungskurve feststellen, da sie bei den anderen von der Kristallisationskurve des Tetrachlorkohlenstoffs bzw. Benzols verdeckt wurde. Daher ließ sich für die letzteren nur feststellen, daß sich der obere Entmischungspunkt unterhalb der Kristallisationstemperatur mit der wahrscheinlichen Konzentration $x = 0{,}5$ befinden muß. — Die Versuchsanordnung und Tabelle der Messungen befinden sich am Schluß der Arbeit. — So war es nur möglich, 10 Gemische zu finden, deren berechnetes T_k mit dem gemessenen verglichen werden konnte. Tabelle VIII enthält die Werte. Das Resultat ist eindeutig. Alle berechneten Temperaturen liegen viel höher als die gemessenen. Die Abweichung geht über etwaige Versuchsfehler weit hinaus. Die Abweichungen der gemessenen Temperaturen bei verschiedenen Forschern betragen bei Phenol—Wasser im Maximum 3,5°, bei Anilin—Cyclohexan sogar 8,5°, aber die Differenz zwischen berechneten und gemessenen ist ein Vielfaches davon. Die aus den gemessenen Mischungswärmen berechneten T_k liegen einmal oberhalb, einmal unterhalb der gemessenen T_k. Die gemessenen kritischen Konzentrationen x_k kommen zum Teil ganz gut an den berechneten Wert 0,5 heran, viele haben aber auch stark davon abweichende Werte, ganz besonders die Wassergemische 9 und 10, was nach der Ausnahmestellung, die sie bei den anderen Erscheinungen zeigten, nicht verwunderlich erscheint.

Da die Formel zur Berechnung des oberen kritischen Entmischungspunktes nicht stimmt, erübrigt es sich, auf die anderen Gleichungen und Formeln für die Mischbarkeit, die Mischungskurve, die Lage und das Verschwinden der Dampfdruckmaxima und -minima näher einzugehen und nachzuprüfen. Die Unrichtigkeit des T_k-Wertes würde überall denselben Fehler hervorrufen.

Tabelle VIII.

1. Aceton—Schwefelkohlenstoff.

T_k	Dampfdr.	Mischw.		Exper.
	− 15,1° − 0,8° − 5,4° − 12,6°	+ 63°		− 42,5°
		x_k	ber.	exper.
			0,5	0,425 Aceton

1) Kuenen, Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen.

Digitized by Google

2. Äthylalkohol—Schwefelkohlenstoff.

T_k	Dampfdr.	Mischw.	Exper.
	+ 32,0° + 35,2° + 31,1° + 32,7°	− 117,4°	− 24,4°
		x_k ber.	exper.
		0,5	0,75 CS_2

3. Anilin—Amylen.

T_k	Dampfdr.	Mischw.	Exper.
	+ 73,3° + 67,7° − 82,9°	−	+ 14,5°
		x ber.	exper.
		0,5	0.445 Anilin

4. Anilin—Cyclohexan.

T_k	Dampfdr.	Mischw.	Exper.
	+ 59,5°	−	+ 32,37° + 41°
	x_k ber.	exper.	
	0,5	0,472 Anilin	

5. Hexan—Anilin.

T_k	Dampfdr.	Mischw.	Exper.
	+ 99,7°	−	+ 69°

6. Tetrachlorkohlenstoff—Äthylalkohol.

T_k	Dampfdr.	Mischw.	Exper.
	+ 23,7° + 29,8° + 36,8° + 31,7°	−	unterhalb − 39°

7. Benzol—Propylalkohol.

T_k	Dampfdr.	Mischw.	Exper.
	+ 34,0° + 27,7° + 27,8°	− 58,4°	unterhalb − 3°

8. Benzol—Methylalkohol.

T_k	Dampfdr.	Mischw.	Exper.
	+ 6,9° + 34,0° + 36,1° + 64,2°	− 139,3°	unterhalb 0°

9. Phenol—Wasser.

T_k	Dampfdr.	Mischw.	Exper.
	+ 63,4° + 85,3°	−	+ 65,3° + 66° + 68,8°
	x_k ber.	exper.	
	0,5	0,09	Phenol.

10. Buttersäure—Wasser.

T_k	Dampfdr.	Mischw.	Exper.
	+ 82,3° + 95,6°	−	− 2,3° − 3,8°
		x_k ber.	exper.
		0,5	0,12 Buttersäure

4. Versuchsanordnung zur Messung der Entmischungs- und Kristallisationskurven.

Die für die Gemische notwendigen Flüssigkeiten wurden als rein bezogen, dann mehrere Wochen lang auf Kalk gesetzt, um das Wasser nach Möglichkeit herauszubekommen, und dann kurz vor Beginn der Messungen vorsichtig überdestilliert. Darauf wurden die Flüssigkeiten in kleine, durch Korken verschlossene, Reagenzgläser gefüllt und ihr Mischungsverhältnis durch Wägen festgestellt. Die Versuchsanordnung war folgende: Es wurde ein großes weites Reagenzglas ganz mit Hexan gefüllt und mit einem Korken verschlossen, durch dessen Durchbohrung die kleinen Reagenzgläser geschoben werden konnten. Das Glas mit dem Hexan, das als Mantelflüssigkeit diente, wurde am oberen Ende durch ein Stativ gehalten. Im kleinen und großen Reagenzglas befanden sich zwei am unteren Ende spiralförmig gebogene Kupferdrähte als Rührer, die zusammen betätigt wurden. In das kleine Glas wurde außerdem ein Thermometer gestellt und das Glas oben abgedichtet, um ein Verdunsten der Mischung zu verhüten. Bei den Gemischen Benzol—Propylalkohol und Benzol—Methylalkohol wurde ein Quecksilberthermometer mit $^1/_5$ Gradeinteilung, bei den beiden anderen ein genau geeichtes Pentanthermometer mit Gradteilung benutzt. Es wurde dann in ein hohes zylindrisches Dewargefäß etwas flüssige Luft gefüllt und über das große Reagenzglas geschoben, das gerade hineinpaßte. Dadurch wurde unter stetem Rühren eine Abkühlung herbeigeführt, die schnell oder langsam vonstatten ging, je nachdem man das

Digitized by Google

Dewargefäß mehr oder weniger darüberschob. Ebenso konnte die Schnelligkeit der Erwärmung reguliert werden, die übrigens durch die große Hexanmenge sehr verlangsamt wurde. Schwierig war nur die Beobachtung des Flüssigkeitsgemisches, weil sich der Teil des Hexangefäßes, der aus dem Dewargefäß herausragte, mit Rauhreif beschlug und so die Durchsichtigkeit für das innere Gefäß unmöglich machte. — Die Hexanfüllung stand höher als die zu untersuchende Flüssigkeit. — Mit einer sehr kleinen Gasflamme, die aus einer zur Kapillare ausgezogenen Glasröhre strömte, wurde ein schmaler Streifen des Rauhreifes in durchsichtiges Eis umgeschmolzen, wobei die Erwärmung minimal war. Sowohl beim Abkühlen wurde die eintretende zweite flüssige Phase bzw. Kristallisation beobachtet als auch beim Erwärmen das Verschwinden derselben. Die Messungen wurden mehrmals bei einer Mischung durchgeführt und aus den Resultaten das Mittel genommen. Tabelle IX enthält die Messungen.

Tabelle IX.

Aceton—Schwefelkohlenstoff		Tetrachlorkalk—Äthylalkohol	
Aceton Proz.	Temperatur	CCl_4 Proz.	Temperatur
14,8	− 55	26,4	− 58,5
28,7	− 45	31,7	− 52,5
41,2	− 42,5	49,1	− 39
46,0	− 42,5	50.8	− 38
51,4	− 43,5	57,7	− 35
61,8	− 52	70,8	− 30
78,4	− 72		

Benzol—Propylalkohol		Benzol—Methylalkohol	
C_6H_6 Proz.	Temperatur	C_6H_6 Proz.	Temperatur
33,7	− 9	23,1	− 6,8
45,1	− 4,4	30,1	− 3,8
48,1	− 3,6	37,9	− 1,6
53.6	− 2,3	42,8	− 0,6
59,4	− 1,2	59,7	+ 2,0
64,7	− 0,3	62,9	+ 2,3
71,8	+ 0,8		

Für die Messungen kam es darauf an, daß in der Nähe des fraglichen Temperaturpunktes die Abkühlung bzw. Erwärmung möglichst langsam vor sich ging, damit das Thermometer folgen konnte, was besonders für das Pentanthermometer wichtig war.

Bei dem Gemisch Aceton—Schwefelkohlenstoff konnte die kritische Trübung[1]), die der eigentlichen Entmischung manchmal vorauszugehen pflegt, gut beobachtet werden. Ebenso gilt für dieses Gemisch die Regel vom geraden Durchmesser.

1) Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung S. 31.

Zusammenfassung.

Die Heitlersche Theorie, deren Vorzug vor den anderen darin zu sehen ist, daß sie von anschaulichen Vorstellungen über die Molekularstruktur ausgeht und alles unter einen einheitlichen Gesichtspunkt bringt, führt zu einfachen und quantitativ auszuwertenden Formeln, die teilweise eine brauchbare Annäherung an die Erfahrung darstellen. Wie jedoch die Kritik der Ansätze vermuten ließ und die experimentelle Nachprüfung bestätigt, ist die Theorie in ihrer jetzigen ursprünglichen Form nicht imstande, allgemein eine zahlenmäßig genaue Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse zu liefern, wenn sie auch im einzelnen gute Resultate gibt. Es steht jedoch zu hoffen, daß ein weiterer Ausbau der Theorie unter Vermeidung der Voraussetzungen, die sich als unrichtig erwiesen haben, und unter stärkerer Berücksichtigung der individuellen Eigenschaften der Komponenten die erwünschte quantitative Erfassung dieses schwierigen Gebietes ermöglichen läßt.

Literatur.

Dampfdrucke:

Benzol—Schwefelkohlenstoff, Benzol—Methylalkohol, Aceton—Schwefelkohlenstoff, Chloroform—Aceton, Benzol—Tetrachlorkohlenstoff, Äther—Chloroform, Benzol—Propylalkohol, Chloroform—Schwefelkohlenstoff, Benzol—Äthylacetat:

G. C. Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. **121**, 221, 1926.

Methyalkohol-Wasser, Äthylalkohol-, Propylalkohol-Wasser:

Wrewsky, Zeitschr. f. phys. Chem. **81**, 14, 1913.

Schwefelkohlenstoff—Methylal, Äthyljodid—Äthylacetat, Aceton—Schwefelkohlenstoff, Chloroform—Aceton:

Zawidsky, Zeitschr. f. phys. Chem. 35, 129, 1900.

Cyclohexan—Anilin, Hexan—Anilin:

Konstamm, Kon. Ak. Wetenschapp. **19** II, 1022, 1910.

Chloroform—Aceton, Benzol—Tetrachlorkohlenstoff:

Schulze, Zeitschr. f. phys. Chem. **93**, 368, 1919; **86**, 317, 1914.

Äthylalkohol—Tetrachlorkohlenstoff, Phenol—Wasser:

Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 451, 1904; **35**, 464, 1900.

Äther—Chloroform:

Dolezalek, Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 55, 1913.

Äthylalkohol—Schwefelkohlenstoff:

Burwinkel, Dissertation Münster 1914.

Anilin—Amylen, Buttersäure—Wasser:

Konowalow, Ann. d. Phys. **10**, 360, 1903;

Digitized by Google

Wied. Ann. **14**, 45, 1881.
Mischungswärmen:
Alkohole—Wasser, Äthylalkohol—Schwefelkohlenstoff:
Landolt-Börnstein 2, S. 1565.
Alle anderen Gemische:
G. C. Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. **121**, 235. 1926.
Mischungskurven:
Landolt-Börnstein 1, S. 751.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Physik. Institut zu Münster i. W. ausgeführt. Meinem hochgeschätzten Lehrer, Herrn Geh. Rat Prof. Dr. G. C. Schmidt möchte ich für die Anregung und reiche Förderung der Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen. Auch Herrn Prof. Dr. A. Kratzer bin ich für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse zu Dank verpflichtet.

(Eingegangen 12. Januar 1929.)

Über Zerstreuung und Brechung der Materiewellen.

Von Hans Bauer.

I. Wellen- und Gruppengeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit vom Kraftfeld, von der Frequenz und von der Ruhmasse des Teilchens (Zerstreuung).

Nach den Vorstellungen der Wellenmechanik ist jedes Massenteilchen mit der Masse m als „Wellenpaket" aufzufassen, dessen Frequenz ν mit der Gesamtenergie W des Teilchens durch die Gleichung zusammenhängt:

$$W = h\nu, \tag{1}$$

wobei $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ ergsec das Plancksche Wirkungsquantum bedeutet. Die Gesamtenergie W setzt sich aus der relativistischen Energie mc^2 und der vom Kraftfelde herrührenden potentiellen Energie V des Teilchens zusammen:

$$W = mc^2 + V. \tag{2}$$

Ist v die Geschwindigkeit des Partikels (Gruppengeschwindigkeit), u die Fortpflanzungsgeschwindigkeit (Phasengeschwindigkeit) der mit ihm verbundenen Materiewelle, so gilt, wenn wir nur konservative Kräfte voraussetzen, die wellenmechanische Invariante in der Form:

$$mvu = W = h\nu. \tag{3}$$

Für ein zerstreuendes Mittel ist v im allgemeinen von u verschieden und es besteht die Differentialgleichung:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{u} - \frac{\nu}{u^2}\frac{\partial u}{\partial \nu}. \tag{4}$$

Mit Hilfe von (2) und (3) gelingt es, (4) zu integrieren und so Wellengeschwindigkeit u und Gruppengeschwindigkeit v als Funktionen der Frequenz ν und der potentiellen Energie V zu ermitteln. Wir erhalten zunächst aus (2) und (3) durch Division:

$$\frac{c^2}{uv} + \frac{V}{h\nu} = 1. \tag{5}$$

Diese Gleichung ermöglicht die Elimination von v aus (4):

$$\frac{c^2}{uv} = \frac{c^2}{u^2} - \frac{c^2\nu}{u^3}\frac{\partial u}{\partial \nu} = 1 - \frac{V}{h\nu}. \tag{6}$$

Die so gewonnene Differentialgleichung für u allein läßt sich in der Form schreiben:

$$\frac{\partial}{\partial \nu}\left(\frac{c^2}{u^2}\right) + \frac{2}{\nu}\cdot\frac{c^2}{u^2} - \frac{2}{\nu}\left(1 - \frac{V}{h\nu}\right) = 0. \tag{6'}$$

Ihr allgemeines Integral lautet:

$$\frac{c^2}{u^2} = \frac{1}{\nu^2}\left[C + 2\int^{\nu} \nu\left(1 - \frac{V}{h\nu}\right)d\nu\right]$$

oder

$$\frac{c^2}{u^2} = 1 + \frac{C}{\nu^2} - \frac{2}{h\nu^2}\int^{\nu} V\,d\nu, \quad C = \text{Integr.-Konst.} \tag{7}$$

Wir finden die zugehörige Lösung für v mit Benutzung von Gleichung (5), der wir zu diesem Zwecke die Gestalt geben:

$$\frac{c^2}{u^2}\cdot\frac{c^2}{v^2} = \left(1 - \frac{V}{h\nu}\right)^2. \tag{5'}$$

Wir erhalten so:

$$\frac{v^2}{c^2} = \frac{1 + \frac{C}{\nu^2} - \frac{2}{h\nu^2}\int^{\nu} V\,d\nu}{\left(1 - \frac{V}{h\nu}\right)^2}. \tag{8}$$

Da die potentielle Energie V als reine Ortsfunktion von der Frequenz ν unabhängig ist, ergeben sich schließlich die Lösungen:

$$\frac{c^2}{u^2} = 1 - \frac{2V}{h\nu} + \frac{C}{\nu^2} \tag{7'}$$

und

$$\frac{v^2}{c^2} = \frac{1 - \frac{2V}{h\nu} + \frac{C}{\nu^2}}{\left(1 - \frac{V}{h\nu}\right)^2}. \tag{8'}$$

Es erübrigt sich noch die Bestimmung der Integrationskonstanten C. Um ihre Bedeutung festzustellen, bilden wir mit Hilfe von (8') unter Beachtung von (1) und (2):

$$1 - \frac{v^2}{c^2} = \frac{V^2 - h^2C}{(h\nu - V)^2} = \frac{V^2 - h^2C}{m^2c^4}.$$

Digitized by Google

und berechnen daraus:

$$m = \frac{\sqrt{V^2 - h^2 C}}{c^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \tag{9}$$

Diese Beziehung wird mit der bekannten Massenformel der speziellen Relativitätstheorie

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \tag{9'}$$

in der m_0 die Ruhmasse des bewegten Teilchens darstellt, identisch, wenn wir

$$V^2 - h^2 C = m_0^2 c^4$$

oder

$$C = \frac{V^2 - m_0^2 c^4}{h^2} \tag{10}$$

setzen. Ein solches Ergebnis kann natürlich nicht überraschen, steckt doch der relativistische Inhalt schon in den de Broglieschen Grundformeln (2) und (3).

Die Lösungen (7') und (8') nehmen somit die Gestalt an:

$$\frac{c^2}{u^2} = 1 - \frac{2V}{h\nu} - \frac{m_0^2 c^4 - V^2}{h^2 \nu^2} = \frac{(h\nu - V)^2 - m_0^2 c^4}{h^2 \nu^2} \tag{11}$$

und

$$\frac{v^2}{c^2} = 1 - \frac{m_0^2 c^4}{(h\nu - V)^2}. \tag{12}$$

Diese Formeln lassen sich auch unmittelbar aus (1), (2) und (3) im Vereine mit (9') gewinnen mit Umgehung der Differentialgleichung (4)[2]).

II. Brechung der Materiewellen.

Wir wenden uns nun zur Untersuchung der Brechung einer Materiewelle beim Übertritte aus dem Vakuum in ein zerstreuendes Mittel. Die auf dieses bezüglichen Größen sollen im folgenden durch einen darübergesetzten Querstrich von jenen unterschieden werden, die sich auf das Vakuum beziehen. Wie in der Optik wollen wir den Einfluß des Mittels auf die eintretende Materiewelle durch einen Brechungsquotienten n kennzeichnen derart, daß

$$\bar{u} = \frac{u}{n} \tag{13}$$

wird. Halten wir an der Unveränderlichkeit der Frequenz ν und damit gemäß (1) der Gesamtenergie W des Teilchens bei der Brechung fest, so gelten neben den jetzt auf das Vakuum bezüglichen Gleichungen (2) und (3) für das Mittel die folgenden:

$$W = \bar{m} c^2 + \bar{V} = h\nu \tag{14}$$

und

$$m v \bar{u} = W = h\nu. \tag{15}$$

Aus (2) und (14) erhalten wir einerseits durch Subtraktion:

$$c^2 (\bar{m} - m) = V - \bar{V}, \tag{16}$$

andererseits durch Division:

$$\frac{\bar{m}}{m} = \frac{h\nu - V}{h\nu - \bar{V}}. \tag{17}$$

Es liefert ferner (15) in Verbindung mit (3) unter Beachtung von (13):

$$\bar{m} v = n m v; \tag{18}$$

dabei bedeuten

$$mv = G, \quad \bar{m}\bar{v} = \bar{G} \tag{19}$$

die Bewegungsgrößen des Massenteilchens im Vakuum bzw. Medium, so daß (18) auch in der Form geschrieben werden kann:

$$\bar{G} = nG, \tag{18'}$$

ein Ergebnis, daß mit der Emissions-(Korpuskular-) Theorie des Lichtes im Einklang steht[1]). Aus (17) und (18) folgt sodann:

$$\frac{\bar{v}}{v} = n \frac{m}{\bar{m}} = n \frac{h\nu - V}{h\nu - \bar{V}}. \tag{20}$$

Ist die Wellengeschwindigkeit u der Materiewelle im Vakuum durch Formel (11) gegeben, so gilt in entsprechender Weise für das Medium:

$$\frac{c^2}{\bar{u}^2} = \frac{(h\nu - \bar{V})^2 - m_0^2 c^4}{h^2 \nu^2}. \tag{21}$$

Aus (11) und (21) gewinnen wir durch Division für den Brechungsquotienten n die Formel:

$$n^2 = \frac{u^2}{\bar{u}^2} = \frac{(h\nu - V)^2 - m_0^2 c^4}{(h\nu - \bar{V})^2 - m_0^2 c^4}. \tag{22}$$

Wir gestalten diesen Ausdruck in der folgenden Weise um:

$$n^2 = \frac{\left(\frac{h\nu - V}{h\nu - \bar{V}}\right)^2 - \frac{m_0^2 c^4}{(h\nu - \bar{V})^2}}{1 - \frac{m_0^2 c^4}{(h\nu - \bar{V})^2}};$$

indem wir von (12) Gebrauch machen, erhalten wir weiter:

$$n^2 = \frac{c^2}{v^2} \cdot \left[\left(\frac{h\nu - V}{h\nu - \bar{V}}\right)^2 - 1 + \frac{v^2}{c^2}\right]$$

---

1) Für die de Broglie-Wellenlänge λ folgt hieraus die Formel:

$$\lambda^2 = \frac{u^2}{\nu^2} = \frac{c^2 h^2}{(h\nu - V)^2 - m_0^2 c^4}.$$

2) Vgl. hiezu: L. de Broglie, Ondes et Mouvements, Paris (Gauthier-Villars), 1926, S. 33f.

1) Vgl. L. Flamm, Die neue Mechanik, Naturwissenschaften **15**, 570, 1927.

Digitized by Google

oder

$$n^2 = 1 - \frac{c^2}{v^2} \cdot \left[1 - \left(\frac{h\nu - \overline{V}}{h\nu - V}\right)^2\right]. \quad (22)$$

Die Umformung mit Hilfe von (2) im Vereine mit (1) ergibt ferner:

$$n^2 = 1 - \frac{c^2}{v^2} \cdot \frac{2h\nu(\overline{V} - V) - (\overline{V}^2 - V^2)}{(h\nu - V)^2} =$$

$$= 1 - \frac{c^2}{v^2} \cdot \frac{2(\overline{V} - V)}{mc^2} \cdot \frac{h\nu - \frac{\overline{V} + V}{2}}{h\nu - V}$$

und schließlich:

$$n^2 = 1 - \frac{\overline{V} - V}{\frac{mv^2}{2}} \cdot \left[1 - \frac{\overline{V} - V}{2(h\nu - V)}\right]. \quad (22'')$$

Wir wollen unsere Aufmerksamkeit noch insbesondere auf den Fall lenken, daß die potentielle Energie V im Vakuum verschwindet:

$$V = 0.$$

Die oben gewonnenen Formeln erfahren hierdurch vielfach eine wesentliche Vereinfachung[1]). Zunächst geht (2) im Vereine mit (1) über in

$$mc^2 = h\nu, \quad (2')$$

desgleichen (11) und (12) in

$$\frac{c^2}{u^2} = \frac{v^2}{c^2} = 1 - \frac{m_0^2 c^4}{h^2 \nu^2}. \quad (11')$$

Die Gleichungen (16), (17) und (20) vereinfachen sich zu

$$c^2(\overline{m} - m) = -\overline{V}, \quad (16')$$

$$\frac{\overline{m}}{m} = 1 - \frac{\overline{V}}{h\nu} \quad (17')$$

und

$$\frac{\overline{v}}{v} = \frac{n}{1 - \frac{\overline{V}}{h\nu}}. \quad (20')$$

Für den Brechungsquotienten n ergeben sich nunmehr aus (22) und (22'') die Beziehungen:

$$n^2 = 1 - \frac{2\overline{V}}{h\nu} \cdot \frac{1 - \frac{\overline{V}}{2h\nu}}{1 - \frac{m_0^2 c^4}{h^2 \nu^2}} \quad (23)$$

und

$$n^2 = 1 - \frac{\overline{V}}{\frac{mv^2}{2}}\left(1 - \frac{\overline{V}}{2h\nu}\right). \quad (23')$$

1) Vgl. des Verfassers Aufsatz: Die Brechung der Materiewellen vom Standpunkte der speziellen Relativitätstheorie. Zeitschr. f. Physik **52**, 221—224, 1928.

Verlassen wir den relativistischen Standpunkt und rechnen wir in Newtonscher Näherung, so haben wir

$$\overline{V} \ll h\nu = mc^2 \text{ oder } \frac{\overline{V}}{h\nu} \ll 1$$

anzunehmen und es wird der Ausdruck $\frac{mv^2}{2}$ gleich der kinetischen Energie des Teilchens, die wegen des Verschwindens der potentiellen Energie V im Vakuum mit der klassischen Gesamtenergie E des Partikels übereinstimmt:

$$\frac{mv^2}{2} \sim E_{\text{kin}} = E. \quad (24)$$

Wir erhalten so aus (16') und (17')

$$\overline{m} \sim m, \quad (17'')$$

aus (20')

$$\overline{v} \sim nv, \quad (20'')$$

wovon die erstere Gleichung (17'') die Unveränderlichkeit der Masse im Sinne der klassischen Mechanik zum Ausdruck bringt, während (20'') im Falle einer Brechung zum Lote ($n > 1$) auf eine Beschleunigung des Teilchens beim Eintritte in das Mittel hinweist. Gleichung (11') geht mit Beachtung von (2') und (24) über in

$$\frac{c^2}{u^2} = \frac{mv^2}{h\nu} \sim \frac{2E}{h\nu} \text{ oder } u \sim c\sqrt{\frac{h\nu}{2E}}, \quad (11'')$$

Gleichung (23') in

$$n \sim \sqrt{1 - \frac{\overline{V}}{E}}. \quad (23'')$$

Aus (11'') und (23'') folgt noch mit Rücksicht auf (13):

$$\overline{u} = \frac{u}{n} \sim c\sqrt{\frac{h\nu}{2(E - \overline{V})}}. \quad (25)$$

Wie bekannt, wurde Formel (23'') von H. Bethe[1]) aus der Schrödingerschen Differentialgleichung der Materiewellen auf nicht relativistischer Grundlage gefolgert und zur Deutung der Elektronenstreuungsversuche von Davisson und Germer herangezogen, bei der sich die potentielle Energie V der Elektronen im Ni-Einkristall als negativ, im Mittel einem Potentialgefälle von $-14{,}8$ Volt entsprechend, herausstellte. Demgemäß ergibt sich der Brechungsquotient n der Elektronenwellen gemäß (23'') größer als Eins, d. h. ihre Brechung erfolgt beim Eintritte in

1) Über die Streuung von Elektronen an Kristallen. Naturwissenschaften **15**, 786—788, 1927 und **16**, 333—334, 1928. Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen. Ann. d. Phys., **87**, 55—129, 1928.

Digitized by Google

den Kristall zum Lote, wobei die Elektronen durch das genannte Potentialgefälle in Übereinstimmung mit (20″) beschleunigt werden.

III. Anwendung auf die Lichtquanten (Photonen).

Zum Schlusse wollen wir unser Augenmerk noch auf die feinste Materie, die Lichtquanten oder Photonen, richten. Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß ihre Ruhmasse verschwindet:

$$m_0^* = 0. \tag{26}$$

Alle auf Photonen bezüglichen Größen mögen im folgenden durch ein beigesetztes Sternchen hervorgehoben werden. Daß sich die Photonen im Vakuum bei verschwindender potentieller Energie:

$$V^* = 0, \tag{27}$$

zerstreuungsfrei mit der Lichtgeschwindigkeit c bewegen, steht in der Übereinstimmung mit Gleichung (11′), aus der unter der Voraussetzung (26)

$$u^* = v^* = c \tag{28}$$

folgt. Für die Masse des Photons gilt gemäß (2′):

$$m^* = \frac{h\nu^*}{c^2}. \tag{29}$$

Mit Rücksicht auf (27) lassen sich auch die übrigen unter dieser Annahme im Abschnitt II gewonnenen Formeln hierher übertragen, wenn wir noch die Forderung (26) hinzufügen. Wir erhalten so aus (23):

$$n^{*2} = 1 - \frac{2V^*}{h\nu^*}\left(1 - \frac{V^*}{2h\nu^*}\right) = \left(1 - \frac{V^*}{h\nu^*}\right)^2$$

oder

$$n^* = 1 - \frac{V^*}{h\nu^*}.^{1)} \tag{30}$$

Des weiteren gewinnen wir aus (17′) und (20′) mit Berücksichtigung von (30):

$$m^* = m^*\left(1 - \frac{V^*}{h\nu^*}\right) = n^* m^* \tag{31}$$

und

$$\bar{v}^* = \frac{n^* c}{1 - \frac{V^*}{h\nu^*}} = c. \tag{32}$$

1) Demgemäß besteht zwischen dem Brechungsquotienten n^* und der Wellenlänge $\lambda^* = \frac{c}{\nu^*}$ eine lineare Abhängigkeit:

$$n^* = 1 - \frac{V^*}{hc}\lambda^*. \tag{30'}$$

Dazu liefert noch (13):

$$\bar{u}^* = \frac{c}{n^*} = \frac{c}{1 - \frac{V^*}{h\nu^*}}. \tag{33}$$

Aus Formel (30) ist zu ersehen, daß bei negativer potentieller Energie ($V^* < 0$) der Brechungsquotient n^* mit zunehmender Frequenz ν^* asymptotisch gegen den Wert 1 abnimmt, d.h. daß die Zerstreuung unregelmäßig ist, wie dies im Gebiete kleiner Wellenlängen bei verschiedenen Metallen (*Fe*, *Co*, *Ni*, *Bi*, *Pt*, *Ag*) nach Versuchen von A. Kundt, du Bois und Rubens sowie R. S. Minor[1]) der Fall zu sein scheint. Formel (32) zeigt ferner, daß die Gruppengeschwindigkeit $v^* = c$ bei der Brechung keine Veränderung erleidet; nur die Phasengeschwindigkeit u^* ist, dem Brechungsquotienten n^* entsprechend, gemäß (33) eine andere.

Zusammenfassung.

I. Unter Zugrundelegung der relativistischen Formel (2) für die Gesamtenergie eines Massenteilchens werden Wellen- und Gruppengeschwindigkeit der mit demselben verbundenen de Broglie-welle in ihrer Abhängigkeit vom Kraftfelde, von der Frequenz und von der Ruhmasse des Teilchens ermittelt (Zerstreuung) und so die Formeln (11) und (12) gewonnen. II. Es wird die Brechung der Materiewellen untersucht; für den Brechungsquotienten folgen die Formeln (22) und (22″) bzw. (23) und (23′) die in Newtonscher Näherung in die anderweitig bekannte Formel (23″) übergehen. Für die durch die Brechung geänderte Masse und Geschwindigkeit des Teilchens ergeben sich im Laufe der Rechnung die Gleichungen (17) und (20) bzw. (17′) und (20′). III. Die erhaltenen Ergebnisse werden auf die Lichtquanten (Photonen) angewendet, die durch das Verschwinden ihrer Ruhmasse gekennzeichnet sind. Für den Brechungsquotienten ergibt sich nunmehr die Formel (30) bzw. (30′). Masse und Geschwindigkeit der Photonen werden durch (31) und (32) bestimmt.

1) Siehe Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, 11. Aufl., 1926, 2. Bd., 1. Hälfte, S. 240 ff. Vgl. insbesondere R. S. Minor, Ann. d. Phys. **10**, 581—622, 1903.

Wien, II. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, im November 1928.

(Eingegangen 26. November 1928.)

Digitized by Google

Zur elektrischen Leitfähigkeit des Carborunds.

Von H. J. Seemann.

1. Einleitung.

Nach den Untersuchungen von H. Ott[1]) besteht zwischen den Gitterstrukturen des Diamants und der kristallisierten Modifikationen des Carborunds enge Strukturverwandtschaft; der einzige Unterschied, der möglicherweise aber sehr tiefgehend sein kann, besteht darin, daß durch eine eigentümliche Drehung der Tetraeder der diamantähnliche Aufbau im Carborundgitter zuweilen unterbrochen ist.

Es liegt die Frage nahe, wie sich diese Strukturverwandtschaft in der elektrischen Leitfähigkeit äußert[2]). Der Diamant ist Nichtleiter, wenigstens bei nicht zu hohen Temperaturen. Der Carborund besitzt dagegen nach den Untersuchungen von O. Weigel[3]) ein beträchtliches Leitvermögen. Weigel fand Abnahme des Widerstandes bei Temperaturerhöhung und schloß aus dem Ausbleiben von Polarisationsspannungen auf metallische Leitung. In krassem Gegensatz hierzu wird der Carborund in einer neueren Arbeit von E. Friederich[4]) als Nichtleiter sowohl bei Zimmertemperatur als auch beim Schmelzpunkt angegeben.

Dieser Widerspruch veranlaßte mich, eine Reihe von Widerstandsmessungen an sechs ausgewählten Carborundkriställchen[5]) vorzunehmen, die, nach Durchsichtigkeit und Färbung beurteilt, verschiedene Reinheitsgrade hatten; neben vier mehr oder weniger durchsichtigen, schwach rauchgrauen Stücken waren zwei glasklare, vollkommen durchsichtige, schwach grüngelb gefärbt. Die Kristalle wurden mit dem Diamanten so gut wie möglich zu rechteckigen Scheibchen von durchschnittlich 4 mm Länge, 1,5 mm Breite zugeschnitten; die Dicke betrug einige $^1/_{10}$ mm. Die Widerstandsmessungen wurden bei Zimmertemperatur und bei -80^0 vorgenommen und können in gewissem Sinne als Ausdehnung der Messungen von Weigel nach der Seite der tiefen Temperaturen betrachtet werden. Über diese Messungen, denen bei Gelegenheit eingehendere Versuche in größerem Rahmen folgen sollen, sei hier in aller Kürze das Wesentliche mitgeteilt.

1) Zeitschr. f. Kristallogr. **61**, 515, 1925; **62**, 201, 1925; **63**, 1, 1926.

2) Vgl. H. J. Seemann, Zeitschr. f. techn. Phys. **9**, 233, 1928, wo derartige Fragen allgemeiner besprochen sind.

3) Göttinger Nachr., math.-physik. Kl. 1915, S. 299.

4) Zeitschr. f. Phys. **31**, 814, 1925.

5) Das Material ist mir von den Vereinigten Carborundum- und Elektrit.-Werken A. G. in Dresden-Reick und den Deutschen Carborundumwerken in Reisholz bei Düsseldorf in dankenswerter Weise überlassen worden.

2. Messung des elektrischen Widerstandes bei Zimmertemperatur und bei -80^0.

Die Kristalle wurden vor der Messung durch Auskochen in Salzsäure gereinigt.

Die Widerstände wurden nach dem gewöhnlichen Kompensationsverfahren gemessen; die Kristalle waren in der gleichen Weise montiert wie bei früheren Versuchen über die Leitfähigkeit von Silizium-Kristallen[1]). Die Kristalle wurden mit Stromstärken von einigen Milliampere (0,5 bis 10 M.A.) belastet; dabei war weder eine nennenswerte Erwärmung durch Joulesche Wärme zu befürchten, noch traten störende Stromschwankungen ein. Die kompensierenden Spannungen lagen zwischen 0,5 und 2 Volt. Unter diesen Bedingungen ließ sich die Kompensation überraschend gut durchführen; die Genauigkeit der Einstellung auf die Nullage des Galvanometers blieb durchweg unterhalb 1 Proz. der Stromstärke im Kristall.

Sämtliche Kristalle zeigten eindeutig Vergrößerung des Widerstandes in tiefer Temperatur, womit der Befund von Weigel auch für tiefe Temperaturen gesichert ist. Für das Verhältnis $\frac{W_{-80^\circ}}{W_{17^\circ}}$ ergaben sich Werte zwischen vier und sechs. Die spezifischen Leitfähigkeiten lassen keinen Zusammenhang mit den Verunreinigungen erkennen[2]), für die man ja auch kein zuverlässiges Maß hat.

Die spezifische Leitfähigkeit des reinsten Kristalles, die zu den besseren gehörte, ergab sich bei Zugrundelegung eines mittleren Widerstandswertes (wegen der Abhängigkeit des Widerstandes von der Spannung) zu rund 0,1 Ω^{-1} cm^{-1}. Das ist ein Wert, der in den Bereich der an festen Elektrolyten gemessenen Leitfähigkeiten fällt.

Bei voller Würdigung der durch die Unvollkommenheit des Versuchsmaterials bedingten Unsicherheit dürfte doch die Leitfähigkeit des Carborunds und die Art seiner Abhängigkeit von der Temperatur gesichert sein.

3. Zur Natur der Elektrizitätsleitung im Carborund.

Auf Grund der ausführlichen Versuche von Weigel und der im Vorstehenden gegebenen Ergänzungen lassen sich über die Natur der Leitfähigkeit des Carborunds die folgenden Aussagen machen.

Gegen elektrolytische Leitung spricht außer dem von Weigel beobachteten Fehlen von Polarisationsspannungen nach Stromdurchgang, das aber nicht zwingend ist, ein weiterer Umstand,

1) H. J. Seemann, Physik. Zeitschr. **28**, 765, 1927.

2) Dies gibt auch Ott an, vgl. Zeitschr. f. Kristallogr. **63**, 17, 1926.

Digitized by Google

der mehr Beweiskraft beanspruchen darf: Die spezifische Leitfähigkeit elektrolytischer Leiter liegt stets unter 10 $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. (So beträgt die größte Leitfähigkeit des festen *AgJ*, das zu den besten Elektrolyten gehört, 2,64 $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$). Erreicht oder übersteigt die Leitfähigkeit diesen Wert, so kann kein Ionenleiter vorliegen[1]). Weigel fand zwischen 14° und 1000° Abnahme des Widerstandes um das 10^4fache. Seine Messungen lassen leider eine Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit nicht zu, da die Widerstände nicht potentiometrisch gemessen sind und auch die übrigen dazu gehörigen Daten (Querschnittabmessungen) fehlen. Doch kommt man unter Hinzunahme meiner Messungen selbst bei Annahme ungünstigster Bedingungen zu dem Schluß, daß die Grenze von 10 $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ voraussichtlich um Größenordnungen, mithin so weit überschritten wird, daß nur ein unwahrscheinlich hoher Einfluß der Beimengungen die Leitfähigkeit unter diese Grenze herunterdrücken könnte. Und daß die Beimengungen überhaupt in diesem Sinne wirken, ist nach den oben mitgeteilten Ergebnissen kaum anzunehmen, wenigstens nicht in dem für den vorliegenden Zweck erforderlichen Maße.

Ist hiermit elektrolytische Leitung zugunsten metallischer (oder gemischter Leitung) ausgeschlossen, so spricht eine Beobachtung Weigels, dessen ausgezeichneten Untersuchungen wir die Kenntnis der physikalischen Eigenschaften des Carborunds verdanken, weiterhin für metallische Leitung. Weigel[2]) fand, daß mit steigender Temperatur die optische Absorption von Ultraviolett her immer mehr ins sichtbare Gebiet hineinrückt und der Carborund völlig undurchsichtig wird. Er beobachtete ferner bei Temperaturen von 1500° kontinuierliche Emission im sichtbaren Gebiet. Nach der Maxwellschen Theorie läßt diese Erscheinung auf metallische Leitung schließen, wie J. Königsberger[3]) gezeigt hat.

Den Haupteinwand gegen die hiernach sehr wahrscheinlich gemachte metallische Leitung des Carborunds dürfte die Abhängigkeit des Widerstandes von der Spannung liefern. Hierzu sei noch eine Bemerkung gestattet. Bekanntlich sind diese Widerstandsänderungen irreversibel. Ich habe gefunden, daß dies nur bei kleinen Spannungen (unter 1 Volt etwa) zutrifft. Bei höheren Spannungen über 1 Volt fallen die Widerstandswerte, die man z. B. bei Zimmertemperatur vor und nach Abkühlung auf —80° mißt, nahe zusammen. Derartige Schwankungen sind auch bei meinen früheren Messungen[4]) an Siliziumkristallen aufgetreten und wurden dort wohl zutreffend auf Oberflächenwirkungen zurückgeführt. Wahrscheinlich trifft dies auch hier zu. Ob nun aber die Abhängigkeit des Widerstandes von der Spannung eine eigentümliche Wirkung des Leitungsmechanismus in solchen Stoffen ist, steht dahin.

Aus den vorstehenden Darlegungen möchte ich doch — unter den mehrmals angedeuteten Vorbehalten — schließen, daß beim Carborund ein Halbleiter im Sinne der Theorie von Königsberger vorliegt[1]). Diese Leitergruppe verdient besonders im Hinblick auf die eingangs betonten Strukturzusammenhänge weitere Untersuchung. Vor allem die Verbindungen der Metalle der vierten Vertikalreihe des periodischen Systems (*Si*, *C*, usf.)[2]), zu denen der Carborund gehört, ferner die geometrisch gleich gebauten Verbindungen wie *AlN* sind wichtige Objekte zum Studium der Bindungsverhältnisse und können sehr wohl auch wertvolle Zusammenhänge mit dem eigentlichen metallischen Zustand liefern[3]).

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich auch an dieser Stelle für die Bewilligung eines Forschungsstipendiums.

1) Vgl. G. v. Hevesy, Handb. d. Phys. **13**, 267, 1928.

2) l. c. S. 285.

3) Physik. Zeitschr. **14**, 643, 1913.

4) l. c. S. 766.

1) Dabei bleibt allerdings die Frage nach dem Widerstandsminimum offen.

2) Über deren elektrische Leitfähigkeit vgl. H. J. Seemann, Physik. Zeitschr. **29**, 94, 1928.

3) Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Ott, München für freundliche Mitteilungen verbindlichst danken.

Marburg, 15. Januar 1929.

(Eingegangen 17. Januar 1929.)

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Greifswald Dr. Georg Mierdel für Physik und Dr. Hermann Backhaus für reine und angewandte Physik (letzterer mit einem Lehrauftrag für angewandte Physik), an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Andreas Gyemant, Physiker bei den Siemens-Schuckertwerken.

Ernannt: Der ord. Professor an der Landwirtschaftlichen Hochschule Weihenstephan Professor Dr. B. Bleyer zum ord. Professer für angewandte und pharmazeutische Chemie an der Universität München, der a. o. Professor an der Universität Berlin Dr. Fritz Paneth zum ord. Professor der Chemie an der Universität Königsberg, der Privatdozent für Physik Dr. Hermann Senftleben an der Universität Breslau zum a. o. Professor, Dr. K. Lark-Horovitz zum ord. Professor der Physik und Vorstand des physikalischen Forschungslaboratoriums der Purdue University in Lafayette Ind.

In den Ruhestand: Der Dozent für Physikalische Chemie und Elektrochemie an der Deutschen Technischen Hochschule Prag Professor Dr. Ludwig Storch.

Ehrung: Dem Begründer der Achema (Ausstellung für chemisches Apparatewesen) Dr. Ing. Max Buchner die Würde eines Ehrensenators der Technischen Hochschule Braunschweig verliehen.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Digitized by Google

APR 12 1929

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 13.70 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 11.20, im Ausland $ 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Reichsmark —.35, Beilagen mit Reichsmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 6. Ausgegeben am 15. März 1929. Nr. 778. Printed in Germany. 30. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

H. Kietz, Messung der Schalldurchlässigkeit mit Hilfe des Hitzdrahtmikrophons. S. 145—160.

M. Ghosh, Über die Brownsche Rotationsbewegung. S. 160—161.

Vorträge von der Tagung des Gauvereins Sachsen-Thüringen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Leipzig am 19. und 20. Januar 1929:

H. Possner und M. Wien, Die Leitfähigkeitsänderung wässeriger Salzlösungen in Gegenwart neutraler Moleküle (Rohrzucker). S. 161—163.

H. Falkenhagen, Zur Theorie der Gesamtkurve des Wien-Effektes. S. 163 bis 165.

M. Herzberger, Über einen grundlegenden Satz der geometrischen Optik. S. 165.

O. Mittelstaedt, Über die Messung der Lichtgeschwindigkeit. S. 165—167.

G. Joos, Bemerkungen zur Druckverbreitung von Spektrallinien. S. 168—169.

B. Schulze, Die Anregung des sichtbaren „roten" und „blauen" Argonspektrums durch Elektronenstoß. S. 169.

G. Hoffmann, Absorption in angeregten Zuständen. S. 169.

W. Hanle, Die optische Anregungsfunktion der Heliumlinien. S. 169—170.

E. H. L. Meyer, Über den Ramaneffekt bei Wasser. S. 170.

O. Meisser, Die Schallausbreitung in der Atmosphäre bei künstlichen Sprengungen. S. 170—175.

Besprechungen:

W. Block, Messen und Wägen. Ein Lehr- und Handbuch insbesondere für Chemiker. S. 175.

Tagesereignisse. S. 175—176.

Personalien. S. 176.

Angebote. S. 176.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Mit einer Beilage vom Verlag S. Hirzel in Leipzig, betreffend: Sächsische Akademie der Wissenschaften, Abhandlungen der math.-phys. Klasse, Bd. XL, Nr. 5: „F. Rinne, Zur Nomenklatur der 32 Kristallklassen" und „E. Schiebold, Über eine Herleitung und Nomenklatur der 230 kristallographischen Raumgruppen".

Digitized by Google

In zweiter, verbesserter und vermehrter Auflage erschien:

Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung

Von Prof. Dr. **John Eggert**

Gemeinsam bearbeitet mit Privatdozent Dr. **Lothar Hock**, Universität Gießen

Mit 123 Abbildungen. XII und 552 Seiten mit Register. Groß-Oktav. 1929

Broschiert RM 25.—, Ganzleinen RM 27.—

AUS DEM INHALT: A. Die Grundlagen der atomistischen und energetischen Betrachtungsweise / B. Die Lehre von den Stoffen. I. Die Atome. II. Die Molekeln. III. Die Aggregationen. / C. Die Lehre von den chemischen Vorgängen. I. Das chemische Gleichgewicht und das Massenwirkungsgesetz. II. Thermochemie. III. Elektrochemie. IV. Chemische Kinetik. V. Photochemie / Literaturverzeichnis / Autoren- und Sachregister.

Die Notwendigkeit einer zweiten Auflage schon nach so kurzer Zeit zeigt, wie sehr das Buch seinen Zweck erfüllt. Eine durchgreifende Bearbeitung hat die Auflage ganz wesentlich bereichert. Eine Reihe von Abschnitten sind erweitert, ihre Formeln und Sätze strenger durchgeführt und die praktischen Beispiele um weitere vermehrt.

VDI-Zeitschrift: „Eggert versucht, in möglichst elementarer Weise in die physikalische Chemie einzuführen. Die Darstellung, die sich durch Einfachheit, Klarheit und Exaktheit auszeichnet, dringt bis zu den neuesten Theorien und Verfahren vor, so z. B. ist das Verfahren von Debye-Scherrer zur Bestimmung der Kristallstruktur mit Röntgenstrahlen vorbildlich behandelt. Zahlenbeispiele erklären die entwickelten Gesetzmäßigkeiten und zeigen ihre praktische Anwendung."

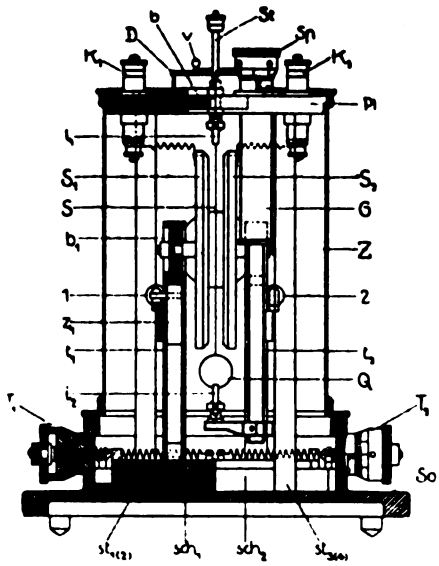
Münchner Medizinische Wochenschrift: „Das Eggertsche Lehrbuch ist, wie zur Zeit wohl kaum ein anderes, dem Mediziner zur Einarbeitung in die Gesamtwissenschaft der physikalischen Chemie zu empfehlen."

Österreichische Chemiker-Zeitung: „Es ist das modernste Lehrbuch der physikalischen Chemie."

VERLAG S. HIRZEL / LEIPZIG C 1

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923. Seite 166—170

Katalog 30, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 6 — 15. März 1929 — Redaktionsschluß für Nr. 8 am 1. April 1929. — 30. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

H. Kietz, Messung der Schalldurchlässigkeit mit Hilfe des Hitzdrahtmikrophons. S. 145.

M. Ghosh, Über die Brownsche Rotationsbewegung. S. 160.

Vorträge von der Tagung des Gauvereins Sachsen-Thüringen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Leipzig am 19. und 20. Januar 1929.

H. Possner und M. Wien, Die Leitfähigkeitsänderung wässeriger Salzlösungen in Gegenwart neutraler Moleküle (Rohrzucker). S. 161.

H. Falkenhagen, Zur Theorie der Gesamtkurve des Wien-Effektes. S. 163.

M. Herzberger, Über einen grundlegenden Satz der geometrischen Optik. S. 165.

O. Mittelstaedt, Über die Messung der Lichtgeschwindigkeit. S. 165.

G. Joos, Bemerkungen zur Druckverbreiterung von Spektrallinien. S. 168.

B. Schulze, Die Anregung des sichtbaren „roten" und „blauen" Argonspektrums durch Elektronenstoß. S. 169.

G. Hoffmann, Absorption in angeregten Zuständen. S. 169.

W. Hanle, Die optische Anregungsfunktion der Heliumlinien. S. 169.

E. H. L. Meyer, Über den Ramaneffekt bei Wasser. S. 170.

O. Meißer, Die Schallausbreitung in der Atmosphäre bei künstlichen Sprengungen. S. 170.

Besprechungen:

W. Block, Messen und Wägen. S. 175.

Tagesereignisse. S. 175.

Personalien. S. 176.

Angebote. S. 176.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Messung der Schalldurchlässigkeit mit Hilfe des Hitzdrahtmikrophons.

Von Hans Kietz.

Übersicht.

1. Trifft auf eine Wand eine Schallenergie E_{Sch}, so wird ein bestimmter Teil E_r reflektiert, der Rest E_e dringt in die Materie ein. Von der eindringenden Schallenergie E_e wird auf der anderen Seite der Wand ein gewisser Betrag E_d wieder austreten. Diese durchgelassene Energie E_d und die reflektierte Energie E_r zusammen von der auftreffenden Energie E_{Sch} abgezogen, gibt als Rest den Betrag der Schallenergie, der in der Substanz absorbiert, d. h. in Wärme umgewandelt wurde. Insgesamt gilt:

$$E_{Sch} = E_r + E_e = E_r + (E_a + E_d). \quad (1)$$

Werden die Energiebeträge E_r, E_a und E_d für $E_{Sch} = 100$ angegeben, so charakterisieren diese Größen völlig die akustischen Eigenschaften der Wand.

2. Definition der Schallkonstanten. Aus der Grundgleichung (1) ergibt sich folgende Definition der Schallkonstanten einer Wand:

Der Reflexionskoeffizient $r = \frac{E_r}{E_{Sch}}$

Die Durchlässigkeit $d = \frac{E_d}{E_{Sch}}$

Der Absorptionskoeffizient $a = \frac{E_a}{E_{Sch}}$.

Als Absorptionskoeffizient findet man zuweilen (z. B. bei Sabines[1]) Nachhallmessungen) eine andere Größe angegeben. Es wäre hierfür besser die Bezeichnung „Einlaßfähigkeit":

Die Einlaßfähigkeit $e = \frac{E_e}{E_{Sch}}$.

3. Bestimmung der Schallkonstanten. Bei der Bestimmung der Schallkonstanten besteht eine große Schwierigkeit darin, daß die Schalleigenschaften einer Wand stark von der Größe und der seitlichen Befestigung abhängig sind. Bei den bisher gebräuchlichen Meßverfahren sind die erhaltenen Resultate nur für die untersuchte Anordnung maßgebend.

4. Das Wesen der Schalldurchlässigkeit. Der Schall kann auf drei verschiedene Arten von der einen Seite einer Wand auf die andere gelangen:

1. Besitzt die Wand Risse oder Löcher, so wird der Schall durch diese Luftkanäle übertragen werden. Dies ist der direkte Schalldurchgang oder, wie es Buckingham[2]) nennt, der Leckdurchgang.

2. Der Schall wird beim Auftreffen auf die Wand — wie das Licht aus Luft in Glas übergeht — in die Materie eindringen, sich als Longitudinalwelle in der Substanz fortpflanzen und

1) Sabine, American Architect and Building News 1900, Bd. 68.

2) Buckingham, Scient. Pap. Bureau of Stand. **20**, 193, 1925, Nr. 506.

Digitized by Google

auf der anderen Seite wieder in die Luft ausstrahlen.

3. Vermag die Wand Querschwingungen auszuführen, so wirkt sie für den Nachbarraum wie eine schwingende Membran.

5. Spezifische Durchlässigkeit. Während die beiden ersten Wirkungen spezifische Eigenschaften der Substanz sind, die für jeden Stoff fest gegeben sind, ist die dritte Übertragungsmöglichkeit von äußeren Faktoren abhängig und kann sogar in derselben Anordnung von Versuch zu Versuch schwanken. Die Durchlässigkeit kann nur dann als eine Eigenschaft der Substanz allein gemessen werden, wenn die Querschwingungen vernachlässigbar klein sind oder, wenn ihr Einfluß bekannt ist. Die von den Querschwingungen befreite Durchlässigkeit soll als „Spezifische Durchlässigkeit" bezeichnet werden.

6. Schallübertragung durch Querschwingungen. Jede eingespannte Wand besitzt bestimmte Resonanzfrequenzen. Liegt die Erreger- oder Meßfrequenz weit ab von einer dieser Resonanzen, so wird die Platte erzwungene Schwingungen ausführen. Man wird mit Ottenstein[1]) annehmen dürfen, daß ihre Amplitude proportional dem Biegungspfeil einer eingespannten Platte bei statischem Druck ist. Für eine kreisförmige, fest eingespannte Platte gilt angenähert:

$$f = 0{,}17 \cdot \frac{r^4}{E \cdot h^3} p, \qquad (2)$$

f = Biegungspfeil, E = Elastizitätsmodul, p = Druck, h = Dicke und r = Radius der Platte.

E und h sind gegeben durch den zu untersuchenden Stoff und so bleibt eine Beeinflussung des Biegungspfeils und damit der Amplitude der auftretenden Querschwingungen durch den Radius der eingespannten Fläche. Bei sehr kleinen freien Flächen wird die Querschwingung nur sehr gering sein können und es ist außerdem noch der Vorteil damit verknüpft, daß die Resonanzfrequenz für die meisten Substanzen dann weit über den normalen Meßfrequenzen liegt.

7. Schallübertragung durch Materialschwingungen. Sind die eingespannten Platten luftdicht, wie es praktisch z. B. bei Glas und bei allen Metallen der Fall sein wird, so kann keine direkte Schallübertragung, kein Leckdurchgang vorhanden sein, und der Schall wird sich nur durch die entstehenden Materialschwingungen fortpflanzen. Wird des weiteren angenommen, daß Querschwingungen unmöglich sind, so besteht nach Rayleigh[2]) für die dann noch durchgelassene Schallenergie folgende Beziehung:

$$E_d = \frac{E_{\mathrm{Sch}}}{\left(\frac{\pi \cdot n \cdot \delta_2}{c_1 \cdot \delta_1}\right)^2 \cdot d^2 + 1}. \qquad (3)$$

n = Meßfrequenz, c_1 = Schallgeschwindigkeit in Luft, δ_1 = Dichte der Luft, δ_2 = Dichte der Substanz, d = Dicke der Substanz.

Für ein Zahlenbeispiel mögen folgende Werte angenommen werden: $n = 330$, $c_1 = 33\,000$ cm/sec, $\delta_1 = 0{,}0012$ gr/cm³, $\delta_2 \geqq 2{,}3$ (Stein, Metall und Glas).

$$E_d = \frac{E_{\mathrm{Sch}}}{3600 \cdot d^2 + 1} \qquad (4)$$

Setzt man $E_{\mathrm{Sch}} = 100$, so wird für $d = 1$ mm $E_d = 2{,}7$. Der Betrag von $2{,}7 = {}^1/_{37}$ der auffallenden Energie ist nur klein, und da die Größe der durchgelassenen Schallenergie mit zunehmender Dicke der Schicht stark abnimmt, wird der in dieser Weise übertragene Schall stets gering sein.

8. Schallübertragung durch Leckdurchgang. Es kann viel Energie übertragen werden, wenn direkte Luftverbindung durch die Wand hindurch besteht. Denkt man sich als Beispiel eine Metallplatte zunächst völlig luftdicht, dann wird bei einer Dicke von 1 cm nach Absatz 7 weniger als 0,05 Proz. des auftreffenden Schalls durchgelassen, alles andere, also praktisch die ganze Schallenergie wird reflektiert. Bringen wir in dieser Platte eine große Anzahl von Bohrlöchern an, die je einen Durchmesser von etwa 0,01—0,1 mm haben, so wird der Schall in diese Kanäle eindringen. In der Ableitung, die Rayleigh[1]) über diesen Fall gibt, wird angenommen, daß in diesen Kapillaren die Schallvorgänge isotherm verlaufen. Für die durchgelassene Schallenergie E_d ergibt sich folgende Beziehung:

$$E_d = E_e \cdot e^{-\alpha d}. \qquad (5)$$

E_e = eindringende Schallenergie, α = Dämpfungsfaktor und d = Dicke der Schicht.

Im allgemeinen werden alle drei Übertragungsmöglichkeiten vorhanden sein, so daß sich die durchgelassene Schallenergie als Summe der drei Einzelglieder ergibt:

1. $E_{d_1} \sim f = 0{,}17 \frac{r^4}{E \cdot d^3} p \qquad E_{d_1} \sim \frac{r^4}{d^3}$

2. $E_{d_2} = \frac{E_{\mathrm{Sch}}}{\left(\frac{\pi \cdot n \cdot \delta_2}{c_1 \cdot \delta_1}\right)^2 \cdot d^2 + 1} \qquad E_{d_2} \sim \frac{1}{K \cdot d^2 + 1}$

3. $E_{d_3} = E_e \cdot e^{-\alpha d} \qquad E_{d_3} \sim \frac{1}{e^{\alpha d}}$.

r = Radius der Fläche, d = Dicke der Schicht, K = Konstante.

1) Ottenstein, Dissertation, München 1915, S. 19.

2) Rayleigh, Die Theorie des Schalls, Bd. 2, S. 104.

1) Rayleigh, Phil. Mag. 1883, S. 181, siehe auch Berger, Diss. München, S. 34.

Digitized by Google

9. Messung der Spezifischen Durchlässigkeit. Im folgenden soll die spezifische Durchlässigkeit gemessen werden, also die Summe von 2 und 3 unbeeinflußt von 1. Dies ist dadurch zu erreichen versucht worden, daß sehr kleine Flächen benutzt wurden. Die Flächen hatten höchstens einen Durchmesser von 2 cm. Da dadurch die gesamte durchgelassene Energie nur klein wurde, mußte, um Messungen ausführen zu können, die auftreffende Schallenergie möglichst groß sein. Zur Messung der durchgelassenen Schallenergie diente ein Hitzdraht.

Vor Ausführung der Versuche bedurfte es jedoch einer eingehenden Untersuchung des Hitzdrahtes als Schallmeßinstrument.

10. Das Hitzdrahtmikrophon. Ein vom elektrischen Strom durchflossener Leiter erwärmt sich, so daß seine Temperatur höher ist als die seiner Umgebung. Die erhöhte Temperatur bedingt eine Wärmeabgabe an die Umgebung, die mit zunehmender Temperatur des Drahtes wächst. Ist die Stärke des elektrischen Stromes und damit auch die zugeführte Wärme konstant, so wird sich ein Gleichgewichtszustand einstellen, bei dem der Wärmeverlust an die Umgebung gleich der sekundlich durch den elektrischen Strom zugeführten Energie ist. Trifft ein Luftstrom auf einen erwärmten Draht, der sich vorher in ruhender Luft befindet, so wird mehr Wärme entzogen und der Draht kühlt sich ab. Bei jedem Leiter, dessen Widerstand von der Temperatur abhängt, entspricht der Abkühlung eine Widerstandsänderung und so kann aus der Größe der Widerstandsänderung ein Rückschluß auf die Stärke der abkühlenden Luftströmung gezogen werden.

11. Paris und Tucker[1]) bestimmten experimentell die Abhängigkeit des Widerstandes eines dünnen Platindrahts (Ø = 0,006 mm) von der Geschwindigkeit der vorbeistreichenden und abkühlenden Luftströmung und fanden nebenstehende Kurve (Fig. 1). In erster Annäherung kann dieser Zusammenhang zwischen der Widerstandsänderung und der Luftströmung mathematisch folgendermaßen gefaßt werden:

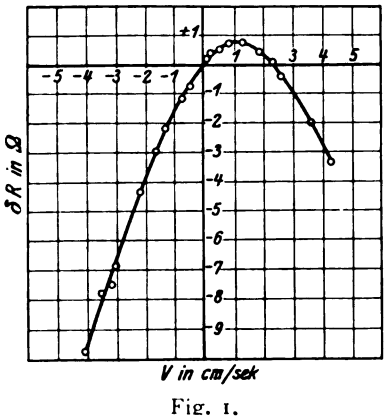


Fig. 1.

$$\Delta R = aV - bV^2 \qquad (6)$$

ΔR = Widerstandsänderung, V = Geschwindigkeit der Luftströmung und a, b = Konstanten.

Ist der Draht sehr dünn, so wird seine Wärmeträgheit gegenüber schnellen Abkühlungsschwankungen klein sein. Paris und Tucker nehmen an, daß der Draht in seinen Temperatureinstellungen völlig auch den schnellsten Luftschwingungen zu folgen vermag. In jedem Augenblick soll demnach der Widerstand des Drahtes den Wert besitzen, der der momentanen Luftgeschwindigkeit entspricht. Setzt man in obiger Gleichung $V = V_{max} \sin \omega t$, so erhält man:

$$\Delta R = a \cdot V_{max} \cdot \sin \omega t - \frac{b}{2} V_{max}^2 (1 - \cos 2\omega t) \qquad (7)$$

$$\Delta R = A V_{max}^2 + B V_{max} \sin \omega t + C V_{max}^2 \cos 2\omega t. \qquad (7a)$$

Wird der Hitzdraht von Schallwellen getroffen, so müssen sich demnach drei Wirkungen überlagern:

1. $\Delta R_1 = A V_{max}^2$, eine konstante Widerstandsänderung, die durch V_{max}^2 proportional der Schallintensität ist.
2. $\Delta R_2 = B V_{max}^2 \sin \omega t$, eine oszillierende Schwankung des Widerstandes, die die gleiche Periode wie die Luftschwingung besitzt.
3. $\Delta R_3 = C V_{max}^2 \cos 2\omega t$, eine Schwankung mit der doppelten Frequenz.

Die konstante Widerstandsänderung kann in einer gewöhnlichen Brückenanordnung bestimmt werden, während die Messung der beiden anderen Größen ΔR_2 und ΔR_3 mit einem entsprechend abgestimmten Vibrationsgalvanometer möglich ist. Paris und Tucker führen einige Versuche an, die die Richtigkeit ihrer theoretisch abgeleiteten Beziehungen zeigen.

12. v. Hippel[1]). Einige Zeit später gibt v. Hippel in seiner Dissertation eine rein theoretische Untersuchung des Hitzdrahtes, die in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der eben erwähnten, mehr experimentellen Arbeit von Paris und Tucker steht.

Befindet sich der Draht in einer Luftströmung, so wird sich ein Gleichgewichtszustand einstellen. Erhöht man die Luftgeschwindigkeit, so wird die

1) Paris und Tucker, Phil. Trans. **221**, 389, 1921.

1) v. Hippel, Ann. d. Phys. **75**, 521, 1924.

Digitized by Google

Drahttemperatur des jeweiligen Gleichgewichtszustandes immer tiefer liegen, niemals aber, selbst bei unendlich großer Geschwindigkeit, wird sämtliche vom elektrischen Strom zugeführte Wärme abgeleitet werden können. Auch für $v = \infty$ bleibt eine Temperaturdifferenz T_i zwischen dem Draht und der umgebenden Luft.

Bezeichnet man mit T_0 die Temperatur des Drahtes in ruhender Luft und mit T_L die Temperatur der Luft, so ergibt sich für die Temperaturänderung $\Delta T = T_0 - T$ durch eine Luftströmung von der Geschwindigkeit v:

$$\begin{aligned} \Delta T &= [T_0 - (T_L + T_i)]\ (1 - e^{-bv^2}) \\ &= E\,(1 - e^{-bv^2}). \end{aligned} \qquad (8)$$

Dabei ist E die Temperaturerniedrigung für $v = \infty$.

Wird eine Luftströmung plötzlich unterbrochen, so nimmt der Draht nicht sofort die Ruhetemperatur T_0 an; v. Hippel findet ein e-funktionsmäßiges Ansteigen der Temperatur. Durch Kombination dieser zeitlichen Abhängigkeit und der obigen Beziehung zwischen v und ΔT erhält er die endgültige Formel, aus der dann abgelesen werden kann, welche Faktoren den Schwingungseffekt, wie es v. Hippel nennt, beeinflussen.

13. Richards[1]). Den Einfluß einer Luftschwingung auf einen Hitzdraht beschreibt Richards folgendermaßen: „Wir wollen uns vorstellen, daß der Widerstand des Hitzdrahtes den zunehmenden Geschwindigkeiten in seiner Temperatur folgen wird, d. h. der Draht wird bei zunehmender Luftgeschwindigkeit stets den Widerstand haben, der der im Augenblick vorhandenen Luftgeschwindigkeit entspricht. Aber die Wiedererwärmung des Drahtes hängt davon ab, wieviel Energie durch den elektrischen Strom geliefert wird. Die Luftströmung kühlt den Draht wohl ab, kann ihn aber nicht wieder erwärmen.

Der Hitzdraht, der in ruhender Luft den Widerstand R_0 habe, werde erhitzt von einem elektrischen Strome, der von einer Spannungsquelle E hervorgerufen wird. Zunächst sei der Draht einem Luftstrome ausgesetzt, so daß der Widerstand sich zu R_Ω verringert. Plötzlich möge diese Luftströmung unterbrochen werden."

Richards nimmt jetzt an, daß die gesamte vom Strom zugeführte Wärme zur Temperaturerhöhung des Drahtes ausgenutzt wird.

$$\frac{dH}{dt} = \frac{E^2}{4{,}2 \cdot R}. \qquad H = \text{Wärmemenge} \qquad (9)$$

Dieser Ansatz ist nicht einwandfrei, denn auch in ruhender Luft wird von dem Draht Wärme an die umgebende Luft abgegeben.

1) Richards, Phil. Mag. **269**, 926, 1923.

Der Grundgedanke in Richards' Theorie ist also, daß der Draht in der Abkühlung keinerlei Wärmeträgheit besitzt. Diese Annahme ist unberechtigt, auch beim Abkühlen des Drahtes wird der Draht schnellen Schwankungen nicht folgen können.

14. Theorie des Hitzdrahtes. In der Besprechung der v. Hippelschen Arbeit sahen wir, daß zu jeder Luftgeschwindigkeit eine bestimmte Gleichgewichtslage in der Temperatureinstellung des Hitzdrahtes gehörte. Bei plötzlich einsetzender Luftströmung wird sich dieser Gleichgewichtszustand erst nach einer gewissen Zeit einstellen. Diese Abkühlung hat die Form einer e-Funktion.

Wird der Luftstrom plötzlich unterbrochen, so wird sich infolge der geringeren Wärmeabgabe der Draht erwärmen und allmählich stellt sich wieder die alte Ruhetemperatur T_0 ein (siehe Fig. 2).

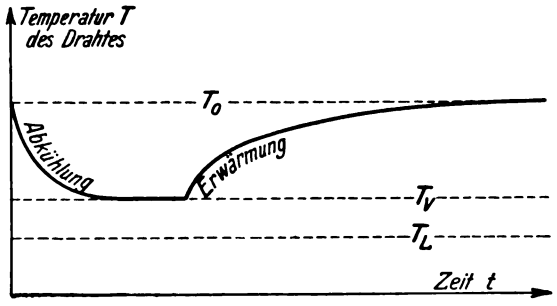


Fig. 2.

15. Die Wiedererwärmung des Drahtes. Die Wärmemenge, die zur Temperaturerhöhung des Drahtes frei wird, ist gleich der Differenz zwischen der vom Strom gelieferten Wärme und der an die Luft abgegebenen Wärme. Es ergibt sich eine Formel ähnlich der Grundgleichung beim Thermotelephon (Wente[1]))

$$\begin{aligned} Q &= 4{,}2 \cdot R \cdot i^2 - 2\pi r \cdot l \cdot \beta\,(T - T_L) \\ &= K_e - L\,(T - T_L) = K - LT. \end{aligned} \qquad (10)$$

R = Drahtwiderstand — es wird vernachlässigt, daß R und damit die Wärmezufuhr sich mit der Temperatur ändert, i = Stromstärke, r = Drahtradius, l = Drahtlänge, β = äußere Wärmeleitfähigkeit, T = Momentantemperatur des Drahtes und T_L = Temperatur der Luft.

K und L sind für jeden Draht konstant.

Diese frei werdende Wärmemenge Q verursacht eine Temperaturerhöhung des Drahtes:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{\pi r^2 \cdot l \cdot \delta \cdot \varrho} = \frac{Q}{N}. \qquad (11)$$

δ = Dichte des Drahtmaterials, ϱ = spez. Wärme des Drahtes, t = Zeit und N = Konstant.

1) E. E. Wente, Phys. Rev. **13**, 333, 1922.

Digitized by Google

Für Q den obigen Wert eingesetzt, ergibt:

$$\frac{dT}{K - L \cdot T} = \frac{dt}{N}$$

$$\ln [K - LT] = -\frac{L}{N} t + \text{Konst.}$$

$$T = \frac{K}{L} - \frac{\text{Konst.}}{L} e^{-\frac{L}{N} \cdot t}. \qquad (12)$$

Für $t = 0$ ist die Drahttemperatur T gleich dem Wert, der sich im Gleichgewichtszustand für die zunächst vorhandene Luftströmung v ergibt. Wir wollen diese Temperatur T_v nennen und die Differenz zwischen der Ruhetemperatur T_0 und T_v also $T_0 - T_v$ mit D bezeichnen.

$$\Delta T = T_0 - T = D e^{-\frac{L}{N} \cdot t}. \qquad (13)$$

16. Die Abkühlung des Drahtes. Bei Einsetzen einer Luftströmung wird die Wärmeabgabe erhöht, die Drahttemperatur sinkt. Diese Erhöhung der Wärmeabgabe kann dadurch gekennzeichnet werden, daß zur Wärmeabgabe bei ruhender Luft noch ein Zusatzglied kommt, das von der Größe der Luftgeschwindigkeit und von dem Temperaturunterschied zwischen Draht und Luft abhängt.

$$Q = 4{,}2 \cdot R \cdot i^2 - [L(T - T_L) + H(T - T_L)]$$
$$= K - (L + H) T \qquad (14)$$

und wieder ist die Temperaturänderung:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{N} \qquad \frac{dT}{K - (L + H) T} = \frac{dt}{N}. \qquad (15)$$

Die endgültige Formel lautet:

$$\Delta T = D \left(1 - e^{-\frac{L + H}{N} \cdot t}\right). \qquad (16)$$

Der Exponent ist bei dem Abkühlungsprozeß um das Zusatzglied H erhöht und so erfolgt, wie erwartet, die Abkühlung schneller als die Wiedererwärmung.

17. Einfluß der Wärmeträgheit bei schnellen Geschwindigkeitsänderungen. Folgt das Einsetzen und Abbrechen der Luftströmung immer schneller aufeinander, so wird schließlich der Fall eintreten, daß sich in den einzelnen Zeitabschnitten die Gleichgewichtslagen nicht einstellen können. Die Wärmeträgheit des Drahtes ist dann zu groß, um den schnellen Schwankungen folgen zu können. Wird dieser Punkt nun schon für Schallfrequenzen erreicht? Diese Frage ist bereits experimentell gelöst. Paris und Tucker und vor allem v. Hippel fanden eine deutliche Abhängigkeit der Temperatur- und damit der Widerstandsschwankungen des Hitzdrahtes — des sogenannten Mikrophoneffektes — von der Frequenz der auftreffenden Luftschwingungen. Je höher die Frequenz des Tones war, desto kleiner ergab sich der Mikrophoneffekt.

Um den Temperaturverlauf des Drahtes bei großer Wärmeträgheit zu überblicken, wollen wir zunächst annehmen, daß periodisch eine sonst konstante Luftströmung plötzlich einsetzt und plötzlich wieder unterbrochen wird. Zeichnerisch haben wir also folgenden Verlauf zu erwarten:

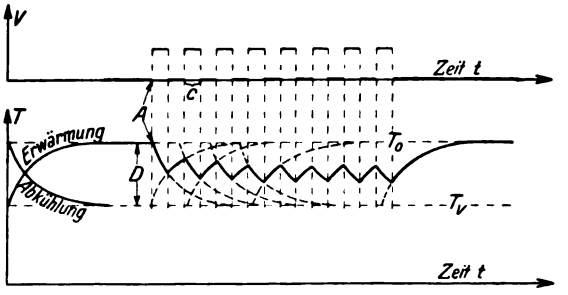


Fig. 3.

(In dem Beispiel wird angenommen, daß Abkühlung und Erwärmung gleich schnell erfolgen. Siehe Fig. 3.)

In ruhender Luft hat der Draht die Temperatur T_0. Im Zeitpunkte A setzt plötzlich eine Luftströmung von der Geschwindigkeit v ein. Hält die Strömung an, so würde sich der Draht nach einer e-Funktion bis zu einem Werte T_v abkühlen. Nach der Zeit einer Periode c wird aber die Strömung unterbrochen, es tritt eine Erwärmung, und zwar wieder nach einer e-Funktion ein, die auch wieder nach einer Zeit c beendet wird. Im Gleichgewichtszustand muß die Wiedererwärmung in jeder Periode genau gleich der Abkühlung sein. Es ergibt sich ein oszillierendes Schwanken um eine Mittellage und da in der obenstehenden Zeichnung gleich schnelle Abkühlung und Erwärmung angenommen worden ist, liegt diese genau in der Mitte zwischen T_0 und T_v. Da zu jedem Temperaturwert ein ganz bestimmter Widerstand des Drahtes gehört, so entspricht die Widerstandsschwankung völlig dem Temperaturverlauf.

Würden wir die Widerstände in einer gewöhnlichen Brückenschaltung zunächst mit einem sehr trägen Nullinstrument messen, so hätte der Draht in ruhender Luft den Widerstand R_0, in einer anhaltenden Luftströmung v den Widerstand R_v und entsprechend der obigen Zeichnung gäbe ein zerhackter Gleichstrom eine — infolge der großen Trägheit des Nullinstruments scheinbar konstante — Widerstandsänderung gegen den Ruhewert R_0 von $G = \frac{1}{2}(R_0 - R_v)$. Gleichen wir die Brücke aus und ersetzen das träge Meß-

Digitized by Google

instrument durch ein Instrument, das schnellen Schwingungen zu folgen vermag, so kann damit die Amplitude der Zickzackkurve, das ist die Größe des Mikrophoneffektes, ermittelt werden. Wir haben also zwei meßbare Größen: 1. Mit einem trägen Nullinstrument die konstante Widerstandsänderung G und 2. mit einem schwingungsfähigen Instrument wie einem Saitengalvanometer oder einem Vibrationsgalvanometer die Amplitude A der Zickzackkurve.

18. Einfluß des Exponenten in der e-Funktion. In der obigen Darstellung hatten wir Abkühlung und Wiedererwärmung gleich schnell angenommen. Aus der früheren Betrachtung ging jedoch hervor, daß die Abkühlung stets schneller als die Wiedererwärmung erfolgte. Für die Geschwindigkeit des Temperaturverlaufes in den beiden Prozessen waren die Exponenten der e-Funktionen maßgebend:

$$\left.\begin{aligned} &\text{Erwärmung}\quad T = D e^{-bt} \\ &\qquad\qquad b = \frac{L}{N} \\ &\text{Abkühlung}\quad T = D(1 - e^{-at}) \\ &\qquad\qquad a = \frac{L+H}{N}. \end{aligned}\right\} \qquad (17)$$

Bei Einsetzen einer Luftströmung kommt zu der Wärmeabgabe L bei ruhender Luft noch ein Zusatzglied H hinzu, das mit zunehmender Geschwindigkeit der Luftströmung wächst. Bei sehr kleinen Luftströmungen wird die Abkühlung kaum schneller als die Wiedererwärmung erfolgen und so entspricht dies dem oben gezeichneten Verlauf. Bei zunehmender Luftgeschwindigkeit wird die Abkühlung infolge des Zusatzgliedes H immer schneller erfolgen, der Exponent der Erwärmung jedoch bleibt unverändert. Dadurch sinkt die Zickzackkurve der obigen Darstellung immer tiefer herunter, um bei extrem hohen Luftgeschwindigkeiten nur sehr wenig über dem Wert T_v zu liegen. In der Brücke messen wir dann mit einem trägen Nullinstrument nahezu die gleiche Widerstandsänderung wie bei anhaltender Luftströmung.

19. Mathematische Formulierung des Vorganges. Diese rein anschauliche Darstellung kann auch rechnerisch erfaßt werden. Für eine Luftschwingung muß im Gleichgewicht die Abkühlung in einer Periode genau gleich der darauf folgenden Wiedererwärmung sein. In jeder Periode schwankt also die Drahttemperatur zwischen den Werten ΔT_1 und ΔT_2. (Siehe Fig. 4.)

Würde die Abkühlung durch den Luftstrom nicht unterbrochen, so würde nach einer Zeit t vom Punkte A aus gemessen der Abkühlungswert $\overset{A}{\Delta} T_1$ erreicht sein. Um die Zeit einer Periode c später ist der Draht auf den Wert $\overset{A}{\Delta} T_2$ abgekühlt. Nach Gleichung (16) gilt:

$$\overset{A}{\Delta} T_1 = D(1 - e^{-at_1}) \quad \overset{A}{\Delta} T_2 = D[1 - e^{-a(t_1 + c)}]. \qquad (18)$$

Dauert die Luftströmung genügend lange an, so kühlt sich der Draht bis auf T_v ab ($T_0 - T_v = D$). Unterbricht man jetzt zur Zeit B die

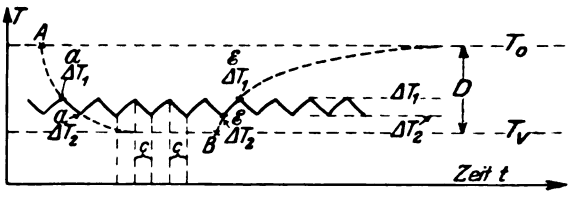


Fig. 4.

Strömung, so erwärmt sich der Draht wieder. Nach einer gewissen Zeit t_2 hat er den Wert $\overset{E}{\Delta} T_2$ und nach der Zeit einer Periode c den Wert $\overset{E}{\Delta} T_1$ erreicht. Entsprechend Gleichung (13) [Wiedererwärmung] gilt:

$$\overset{E}{\Delta} T_2 = D e^{-bt_2} \qquad \overset{E}{\Delta} T_1 = D e^{-b(t_2 + c)}. \qquad (19)$$

Im Gleichgewichtszustand muß sein:

$$\overset{A}{\Delta} T_1 = \overset{E}{\Delta} T_1 \text{ und } \overset{A}{\Delta} T_2 = \overset{E}{\Delta} T_2. \qquad (20)$$

Führt man folgende Größen ein:

$$e^{ac} = x \text{ und } e^{bc} = k,$$

so gilt:

$$D(1 - e^{-at_1}) = D \cdot e^{-bt_2} \frac{1}{k} \text{ und}$$

$$D\left(1 - e^{-at_1} \frac{1}{x}\right) = D e^{-bt_2}. \qquad (21)$$

Nach einigen Umformungen ergibt sich:

$$\overset{A}{\Delta} T_1 = D \frac{1 - x}{1 - kx} \text{ und } \overset{A}{\Delta} T_2 = Dk \frac{1 - x}{1 - kx}. \qquad (22)$$

Die Amplitude der Zickzackkurve $A = \dfrac{\overset{A}{\Delta} T_2 - \overset{A}{\Delta} T_1}{2}$

$$A = \frac{D}{2} \frac{1 - x}{1 - xk} (k - 1). \qquad (23)$$

Die konstante Widerstandsänderung, gemessen mit einem trägen Nullinstrument, ist

$$G = \overset{A}{\Delta} T_1 + \frac{\overset{A}{\Delta} T_2 - \overset{A}{\Delta} T_1}{2}$$

$$G = \frac{D}{2} \frac{1 - x}{1 - kx} (k + 1). \qquad (24)$$

Digitized by Google

Dabei ist D gleich der Widerstandsänderung, die der Draht erfährt, wenn der Luftstrom nicht unterbrochen, sondern konstant anhalten würde.

20. $x = e^{ac} = e^{\frac{L+H}{N}c}$ ist keine Konstante denn das Zusatzglied H ist abhängig von der Stärke des zerhackten Luftstroms. Wir hatten früher schon gefunden, daß x für sehr geringe Luftströme fast gleich k sein muß, um mit zunehmender Luftgeschwindigkeit zu wachsen. Für sehr kleine Luftströme ist daher:

$$\frac{1-x}{1-kx} \cong \frac{1-k}{1-k^2} = \frac{1}{1+k}. \qquad (25)$$

Für sehr große Luftströme kann x höchstens gleich ∞ werden, und damit:

$$\frac{1-x}{1-kx} = \frac{1}{k}. \qquad (26)$$

Kleine Luftströme: $G = \frac{D}{2}$. (26a)

Starke Luftströme: $G = \frac{D}{2}\frac{1+k}{k}$.

21. $k = e^{\frac{L}{N}c} = e^{\frac{2\pi \cdot r \cdot l \cdot \beta}{\pi r^2 \cdot l \cdot \delta \cdot \varrho}c} = e^{\frac{2 \cdot \beta}{r \cdot \delta \cdot \varrho} \cdot c}$. Bei gegebenen Draht- und Luftverhältnissen und für gleichbleibende Frequenz der Unterbrechung des Luftstroms ist k eine Konstante, denn:
β = Wärmeleitvermögen der Luft, r = Radius des Drahtes, δ = Dichte des Drahtes, ϱ = spez. Wärme des Drahtes und c = Zeit einer Periode. Um die Bedeutung des Faktors k zu erkennen, mögen folgende Werte eingesetzt werden:

$$\beta = 6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g} - \text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{cm} \cdot \text{sec}}$$

$$r = 6 \cdot 10^{-4}\,\text{cm}, \qquad \delta = 2 \cdot 10\,\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\varrho = 3 \cdot 10^{-2} \frac{\text{g} - \text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{g}}, \qquad c = (\text{für } n = 100)\ \frac{1}{200}$$

$$k = 1{,}002.$$

Der Faktor $\frac{1+k}{k}$ in Gleichung (26a) ist nahezu gleich 2, so daß wir erhalten:

Kleine Luftströme: $G = \frac{D}{2}$.

Starke Luftströme: $G = D$.

Aus Gleichung (23) und (24) folgt:

$$A = G\frac{1-k}{1+k} = \frac{0{,}002}{2{,}002}G = 0{,}001\,G$$

$$A = \frac{G}{1000}.$$

Die Amplitude der oszillierenden Widerstandsschwankung ist also 1000mal kleiner als die in einer Brücke mit einem trägen Meßinstrumente gemessene, konstante Widerstandsänderung G.

22. Die Eichkurven des Hitzdrahtes. Setzt man den Hitzdraht einem konstanten Luftstrom aus, so ergibt sich eine konstante Widerstandsänderung, die im Gegensatz zu G mit D bezeichnet worden ist. Verändert man die Größe der Luftströmung und mißt jedesmal die zugehörige Widerstandsänderung D, so ergibt sich die Luftströmungs-Eichkurve des Hitzdrahts, die etwa folgenden Verlauf hat (ausgezogene Linie der Fig. 5).

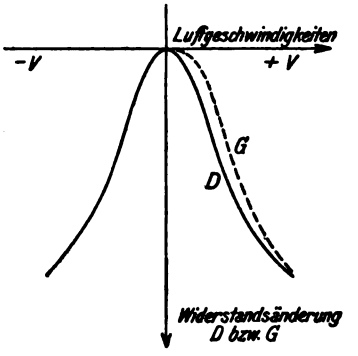


Fig. 5.

Verwendet man jetzt zerhackte Luftströmung, so müßte sich der Theorie entsprechend bei großen Geschwindigkeiten dieselbe Widerstandsänderung D ergeben, wie bei konstanter Strömung von gleicher Stärke: $G = D$.
Bei abnehmender Geschwindigkeit dagegen gilt allmählich die Beziehung: $G = \frac{D}{2}$.
Somit ergibt sich für den zerhackten Luftstrom die gestrichelte Linie als Eichkurve.

23. Die Abhängigkeit von der Frequenz zeigt sich deutlich in dem folgenden Zahlenbeispiel: (Siehe die oben angeführten Werte in der Gleichung für k)

$$k = e^{3{,}9 \cdot 10^{-1} \cdot c}.$$

Für $n = 50$ oder $c = 0{,}01$ sec wird $k = 1{,}004$.
Für $n = 10000$ wird $k = 1{,}00001$.

Da k angenähert gleich 1 ist, wird die konstante Widerstandsänderung G (siehe Gl. 24) nur wenig von der Frequenz abhängig sein. Bei gleichbleibender Größe des zerhackten Luftstroms ist G praktisch unabhängig von der Frequenz. (Dieses gilt um so besser, je höher die Frequenz ist.)

$$G = \text{Konstant}.$$

Für die Amplitude der Zickzackkurve galt:

$$A = G\frac{1-k}{1+k}.$$

Für $n = 50$ ist $A = \frac{G}{500}$.

Für $n = 10000$ ist $A = \frac{G}{500000}$.

Digitized by Google

Eichung des Hitzdrahtmikrophons.

24. Paris und Tucker[1]) fanden, daß die konstante Widerstandsänderung proportional dem Quadrat der vorhandenen maximalen Schwingungsamplitude ist. Der Beweis besteht darin, daß sie eine Schallquelle im Freien aufstellen und nun an einem windstillen Abend mit ihrem Hitzdrahtempfänger die quadratische Abnahme der Schallintensität mit zunehmender Entfernung finden.

Dieser Beweis erscheint wegen der möglichen Fehlerquellen nicht befriedigend. Es wurde daher nach einer anderen Bestätigung gesucht. Prinzipiell sind zwei Meßmethoden möglich. Entweder man bestimmt mit einem bereits erprobten Schallmeßinstrument die Schallintensität und eicht damit das Hitzdrahtmikrophon oder aber man verändert meßbar die vom Schallsender ausgestrahlte Energie und vergleicht die zugehörige Veränderung am Hitzdraht. Beide Möglichkeiten sind zu relativen Messungen ausgenutzt worden.

25. Eichung mit dem Wienschen Vibrationsmanometer. Zunächst sind die Angaben des Hitzdrahts verglichen mit denen eines Wien-

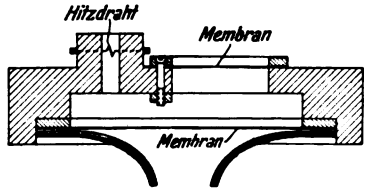


Fig. 6.

schen Vibrationsmanometers. Ein sehr flacher, zylindrischer Tonraum, oben und seitlich von dicken Bleiwänden abgeschlossen, hat als Boden die Membran eines Lautsprechertelephons. In dem dicken Bleideckel befinden sich einerseits ein Kanal, in dem der Hitzdraht befestigt ist, und andererseits eine größere genau kreisrunde Öffnung, die durch eine fest eingespannte Membran abgeschlossen werden kann. Werden durch Erregung des Lautsprechertelephons periodische Druckschwankungen im Innern des Tonraums erzeugt, so führt die Membran in dem Deckel erzwungene Schwingungen aus.

Um die Größe der Membranschwingungen zu messen, wird zentrisch ein kleiner Glasfaden mit etwas Siegellack befestigt. Die Spitze des Glasfadens ist zu einem Glaskügelchen zusammengeschmolzen, das mit einem Mikroskop beobachtet wird. Entwirft man mit einer Kondensorlinse das Bild einer entfernt stehenden Beleuchtungslampe gerade auf dem kleinen Glaskügelchen, so sieht man im Mikroskop innerhalb der Glaskugel mehrere helle Punkte. Durch Schwingungen der Membran werden diese Lichtpunkte zu hellen Streifen auseinandergezogen, die Länge dieser Striche wird an einer Okularskala abgelesen und somit die Größe der Schwingungsamplitude bestimmt. Als Membran erwies sich am geeignetsten eine Glimmermembran von 0,063 mm Dicke, wobei die Fläche der frei schwingenden Membran 41,5 mm im Durchmesser betrug.

Die Länge des im Mikroskop abgelesenen Lichtstreifens L gibt die Größe der Membranschwingung, und bei einem Vibrationsmanometer besteht Proportionalität zwischen der Membranschwingung L und der im Inneren des Tonraums herrschenden Druckamplitude P_{max}. Des weiteren kann angenommen werden, daß auch die maximale Schwingungsamplitude V_{max} im Hitzdrahtkanal proportional P_{max} ist, so daß folgt:

$$V_{max} = K \cdot L. \qquad (27)$$

K = Proportionalitätsfaktor.

Die Maximalamplitude der den Hitzdraht abkühlenden Luftschwingung ist proportional der im Mikroskop abgelesenen Länge des Lichtstreifens.

Bei den Messungen zeigte sich eine eigenartige mechanische Hysteresis der Glimmermembran. Bei allmählichem Verstärken der Schallintensität war der Verlauf ein anderer wie bei abnehmender Schwingungsamplitude. Dieser Unterschied wurde aber bei Meßreihen, die zeitlich direkt aufeinander folgten, immer kleiner, bis schließlich die Abweichung innerhalb der Beobachtungsfehler lag.

Der Hitzdraht war ein 0,006 mm dicker Platindraht, der aus einem Wollastondraht durch Abätzen in Salpetersäure gewonnen war. Um eine möglichst große Länge des Hitzdrahtes zu erhalten, war der Faden in M-Form gespannt. Der Hitzdrahtkanal hatte einen Durchmesser von 9 mm und eine Länge von 46 mm.

Bei den Messungen der Widerstandsänderung des Hitzdrahts kam es darauf an, sehr kleine Widerstandsänderungen von 0,001 Ω zu messen. Es wurde die Brückenschaltung gewählt, wobei als Vergleichswiderstand zwei Stöpselkästen dienten, von denen der eine parallel zu 20 Ω lag. Der erstere lieferte die Grobausgleichung, der zweite die Feineinstellung der Brücke, wobei aus den Angaben des zweiten Rheostaten Rh sein Widerstand aus der Formel $W = \frac{20\,Rh}{20 + Rh}$ berechnet wird.

Das Lautsprechertelephon wurde mit einem Röhrengenerator in der üblichen Spannungsteilerschaltung erregt, wobei eine ausgezeichnete

1) Paris und Tucker a. a. O.

Digitized by Google

Konstanz der Frequenz und der Intensität erreicht wurde. Wenn nicht ausdrücklich anders betont, betrug die Meßfrequenz stets 384 Hertz, die mit einer Stimmgabel durch Schwebungen sehr genau eingestellt werden konnte. Parallel zum Lautsprecher lag ein veränderlicher Widerstand R_T, durch den die Stromstärke im Telephon und damit die ausgesandte Schallintensität zu regeln war. Nach Verändern des Widerstands R_T, mußte stets die Frequenz mit der Stimmgabel neu eingestellt werden. Die Schallintensität wurde stufenweise verändert und jedesmal im Mikroskop die Membranamplitude L abgelesen und dann die zugehörige Widerstandsänderung ΔW gemessen.

Trägt man als Abszisse die Schallamplitude auf, wofür ja die Beziehung gilt: Schallamplitude = Konst. · L (L = Amplitude des Vibrationsmanometers) und als Ordinate die Widerstandsänderung des Hitzdrahts, so ergibt sich eine Kurve, die als Luftschwingungs-Eichkurve bezeichnet werden soll. Im Gegensatz hierzu steht die Luftströmungs-Eichkurve, die erhalten wird, wenn der Draht konstanten Luftströmen ausgesetzt und dann die Widerstandsänderung gemessen wird.

26. Eichung durch meßbare Änderung der ausgesandten Schallenergie. Bei Aufnahme der Luftschwingungs-Eichkurve kann auch so vorgegangen werden, daß die Schallerregung durch das Lautsprechertelephon in einem durch Amplitudenmessung bestimmten Maße geändert und die jeweils zugehörigen Widerstandswerte ermittelt werden. Ohne aufgesetzten Tonraum wurde für bestimmte Telephonwiderstände R_T, die parallel zum Telephon lagen, die Amplitude der Telephonmembran mit Glasfaden und Mikroskop gemessen, dann mit dem Tonraum die zugehörige Widerstandsänderung ΔW ermittelt und zur Kontrolle folgte hinterher nochmals die Messung der Telephonamplitude. Da die Frequenz konstant blieb, sind störende Resonanzerscheinungen des Tonraums nicht zu befürchten. Den Messungen liegt die berechtigte Annahme zugrunde, daß die Amplitude des ausgesandten Schalls proportional der gemessenen Telephonamplitude ist.

Die Telephonamplitude L wird als Differenz zweier Ablesungen gefunden, nämlich der oberen und unteren Grenze des Lichtstreifens, und zwar ist zur Kontrolle bei zunehmender und dann bei abnehmender Telephonamplitude gemessen worden. Die folgende Tabelle enthält die Messungen.

R_T gibt die Größe des parallel zum Telephon geschalteten Widerstandes an; L_1 und L_2 sind die Grenzen des Lichtstreifens.

Tabelle I.

RT in Ω	L_1	L_2	$L = L_1 - L_2$
2	23.0	19,5	3,5
	23.0	19,4	3,6
4	24.1	18,1	6,0
10	26,1	15,9	10,2
	26,1	15,9	10,2
20	28,0	13,7	14,3
50	30,0	10,9	19,1
	30,0	10,9	19,1
120	31,9	9,1	21,8
400	31,2	7,9	23,3
	31,2	7,9	23,3
1000	31,7	7,6	24,1
∞	31,8	7,2	24,6

Die zugehörigen Widerstandsänderungen finden sich in der folgenden Tabelle. Dabei ist: Rh = Widerstand im Vergleichsrheostaten,

Tabelle II.

R_T	Heizstrom I = 5 mA			I = 10 mA		
	Rh	W	ΔW	Rh	W	ΔW
2	539,3	19,297		561,5	19,349	
	549,2	285	0,012	594,0	312	0,037
4	522,3	304		497,6	352	
	554,5	262	042	597,3	228	124
10	455.7	309		334,2	355	
	559,3	158	151	599,7	18,872	483
20	385,5	316		230,4	357	
	564,5	014	302	601,5	18,403	954
50	314,3	321		157,5	357	
	569,0	18,804	517	602,3	17,746	1,611
120	278,8	327		129,5	359	
	574,0	18,662	665	604	17,324	2,035
400	259,8	334		115,6	362	
	580	19,570	764	607	17,050	2,312
1000	257,0	348		112,3	370	
	593,5	18,556	792	615	16,977	2,393
∞	255,8	362		109,8	379	
	607	18,550	812	624	16,918	2,461

R_T	I = 15 mA			I = 20 mA		
	Rh	W	ΔW	Rh	W	ΔW
2	543,5	19,360		616,7	19,475	
	605,3	290	0,070	740	372	0,103
4	425,4	358		413,5	469	
	603,2	102	256	732	078	391
10	225,2	357		175,1	453	
	601,5	18,369	988	710	17,950	1,503
20	135,1	362		93,3	19,43	
	607	17,420	1,942	683	16,47	2,96
50	83,6	363		52,4	42	
	608	16,14	3,22	673	14,42	4,94
120	65,7	365		39,0	40	
	610	15,33	4,04	650	13,22	6,18
400	57,4	36		33,0	38	
	609	14,83	4,53	620	12,45	6,93
1000	55,4	37		31,5	36	
	610	14,70	4,67	600	12,23	7,13
∞	54,0	37		30,6	34	
	611	14,59	4,78	585	12,10	7,24

Digitized by Google

der parallel zu 20 Ω lag.

W = berechnete Widerstand = $\frac{20\,Rh}{20 + Rh}$.

ΔW = Widerstandsänderung in Ω.

27. Eichung für konstante Luftströme. Um die Luftströmungs-Eichkurve zu erhalten, kam es darauf an, konstante Luftströme von bekannten Geschwindigkeiten zu erzeugen. Die benutzte Anordnung weicht von der bei Paris und Tucker beschriebenen ab und möge daher im folgenden kurz skizziert werden.

Aus einem Gefäß G_1 konnte Wasser in ein Meßgefäß G_2 fließen. Die Geschwindigkeit des ausfließenden Wassers wurde durch einen Quetschhahn reguliert. In das Gefäß G_1 konnte die Luft nur durch den Kanal H, in dem sich der Hitzdraht befand, nachströmen. Die Geschwindigkeit des ausströmenden Wassers hängt ab von der Höhendifferenz zwischen der Wasseroberfläche im Gefäß G_1 und der Ausflußöffnung. Um möglichst große Konstanz der Strömung zu erhalten, wurde für G_1 ein großer Glasballon von 20 l Inhalt gewählt. Dadurch war selbst bei der größten benutzten Ausflußgeschwindigkeit das Sinken der Wasseroberfläche während einer Ablesung zu vernachlässigen, die Strömungsgeschwindigkeit also konstant.

Floß in der Zeit z die Wassermenge Q aus, so mußte auch in der Zeit z durch den Kanal H hindurch eine Luftmenge Q nachströmen. Aus der Größe des Durchmessers ($2r$) des Kanals ergab sich deshalb die Luftgeschwindigkeit zu:

$$v = \frac{Q}{\pi r^2 \cdot z}. \qquad (28)$$

Zeichnet man jetzt die Eichkurven für Luftströmungen und Luftschwingungen bei gleichen Heizstromstärken des Hitzdrahtes, so sollte sich der Theorie entsprechend die im Abschnitt 21 angeführte Beziehung ergeben. Wird der Hitzdraht von Luftschwingungen von der Form V_{max} sin ωt getroffen, so gilt bei Schwingungen großer Amplitude (V_{max} groß) : $G = D$, wobei G die Widerstandsänderung durch eine konstante Luftströmung von der Stärke V_{max} ist. Bei kleinen Amplituden wird angenommen, daß Abkühlung und Wiedererwärmung gleich schnell erfolgen, und es gilt dann: $G = \frac{D}{2}$.

Bei der Ableitung dieser letzteren Beziehung ist nicht berücksichtigt, daß durch den heißen Hitzdraht in der Luft ein Konvektionsstrom entsteht. Aus der Luftströmungs-Eichkurve kann dieser Einfluß ermittelt werden.

Das folgende Kurvenblatt enthält:

1. Die Luftschwingungs-Eichkurven für die Heizstromstärken 5, 10, 15 und (als Kurve B) für 20 mA.

2. Die Luftströmungs-Eichkurve für 20 mA. Von den ebenfalls für 5, 10, 15 und 20 mA Heizstrom ermittelten Kurven ist der besseren Übersicht wegen nur der Verlauf der Eichkurve für 20 mA wiedergegeben. (Kurve A.)

3. Die Kurve C gibt die konstruierte Luftschwingungs-Eichkurve eines Hitzdrahtes, bei dem Abkühlung und Wiedererwärmung gleich schnell erfolgen.

Wie man sieht, wächst die Empfindlichkeit stark mit zunehmender Heizstromstärke. Des

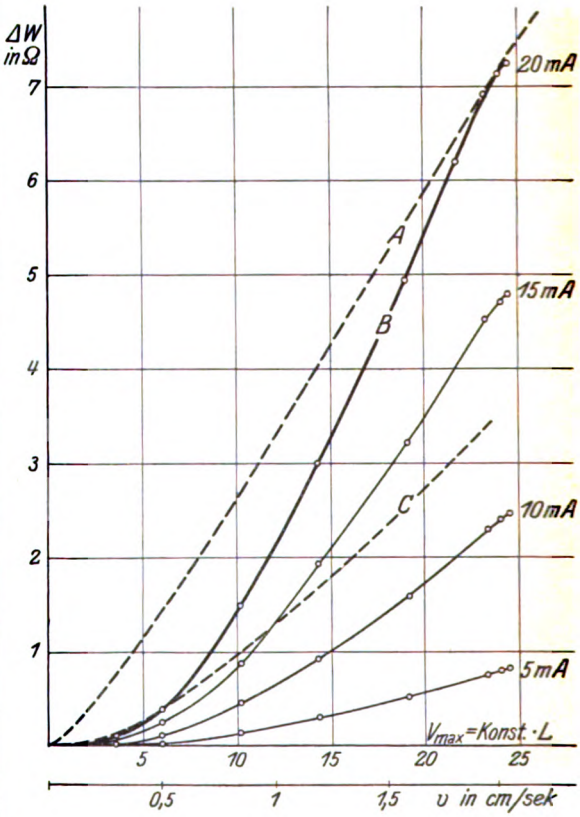


Fig. 7.

weiteren zeigt sich, daß für kleine Schallstärken die Luftschwingungs-Eichkurve B sich mit der konstruierten Kurve C deckt, dann nach oben abbiegt, um schließlich für größere Schallstärken in die Luftströmungs-Eichkurve überzugehen. Richards[1]) gibt in seiner Arbeit eine vollständige Deckung beider Eichkurven (Kurve A und B) an. Vielleicht ist dies darauf zurückzuführen, daß Richards im wesentlichen nur größere Luftströme und Luftschwingungen (bis zu 25 cm/sec) zur Ermittlung der Eichkurven benutzt, so daß ihm die Abweichung für kleine Schallstärken entging.

1) Richards a. a. O.

Digitized by Google

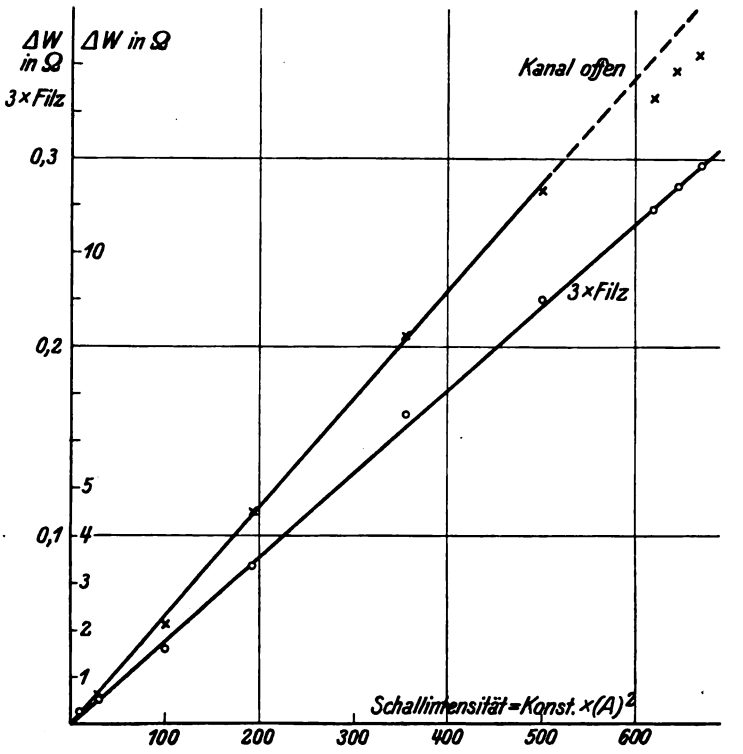


Fig. 8.

In dem oberen Kurvenblatt ist als Abszisse die Schallamplitude (= Konstanz · L) aufgezeichnet. Trägt man dagegen als Abszisse das Quadrat der Amplitude also die Schallintensität und als Ordinate wieder die Widerstandsänderung ΔW auf, so erhält man eine gerade Linie, ein Ergebnis, das auch schon von Paris und Tucker gefunden worden ist. Bei großen Schallintensitäten ergeben sich jedoch recht beträchtliche Abweichungen.

Ein anderer Hitzdraht, der später zu den Absorptionsmessungen benutzt wurde, ergab folgende Eichwerte: (Fig. 8)

Um den Hitzdraht besonders für kleine Schallintensitäten zu eichen, wurde bei gleicher

Tabelle III.

Messung der Telephonamplitude und Eichung des Hitzdrahts, wobei der Heizstrom I = 15,09 mA beträgt.

R_T	L_1	L_2	L	Rh	W	ΔW
2	25,2	22,0	3,2	925	19,58	
				657	41	0,17
4	26,3	20,9	5 4	957	59	
				402	05	0,53
10	29,0	19,0	10,0	992	61	
				139,2	17,49	2,12
20	31,2	17,3	13,9	1025	62	
	30 3	16,4	13,9	61,37	15,09	4,53
50	34,2	15,4	18,8	1050	63	
	33,5	14,6	18 9	26,37	11,37	8,26
120	36,3	14,1	22,2	1080	64	
	35 8	13 3	22,5	14,58	8,35	11,29
400	38,0	13,3	24,7	1115	65	
	37,1	12,4	24,7	9,36	6,38	13,27
1000	38,2	12,9	25,3	1145	66	
	37,7	12,2	25,5	8,19	5,81	13,85
∞	38,5	12,8	25,7	1185	67	
	38,0	12,0	26,0	7,52	5,47	14,20

Tabelle IV.

Eichung des Hitzdrahtes, wobei sich stets dreifach Filz in dem Hitzdrahtkanal befand.

R_T	Rh	W	ΔW
2	706	19,510	
	787	504	0,006
4	810	518	
	790	506	012
10	827	528	
	760	488	040
20	840	535	
	708	451	084
50	856	544	
	625	380	164
120	877	554	
	575	328	226
400	898	565	
	545	292	273
1000	920	575	
	543	290	285
∞	949	588	
	544	291	297

Digitized by Google

Telephonerregung der Druckausgleich durch den Kanal durch drei Lagen Filz geschwächt.

Bei den folgenden Messungen der Schalldurchlässigkeit wurden große Schallstärken vermieden — die Widerstandsänderung betrug höchstens 6 Ω —, so daß für die vom Hitzdraht gemessene Schallintensität gilt:

Die Schallintensität ist proportional der Widerstandsänderung ΔW.

Die Messung der Schalldurchlässigkeit.

28. Meßanordnung (Fortsetzung von Absatz 9). Es wurde ein flacher, zylindrischer Tonraum benutzt, bei dem durch dicke Bleiwände ein möglichst guter Schallabschluß erreicht war. Die Membran eines Lautsprechers bildete wieder den Boden, so daß im Innern periodische Druckschwankungen hervorgerufen werden konnten. In dem dicken Bleideckel befanden sich diesmal zwei Hitzdrahtkanäle. Der weite Kanal (ø = 20 mm) konnte an der Stelle F durch die zu untersuchende Schicht verschlossen und dann mit dem Hitzdraht die durchgelassene Schallintensität gemessen werden.

Das Verschließen des Kanals beeinflußte trotz gleichbleibender Telephonerregung die Intensität im Innern des Tonraums. Mit Hilfe des Hitzdrahts in dem engeren Kanal (ø = 9 mm) wurde durch Verändern des Telephonstroms stets auf gleiche Intensität im Innern eingestellt.

Verschließt man den weiten Kanal mit einer dicken Metallplatte, so müßte diese praktisch als schalldichter Abschluß wirken. Es zeigte sich jedoch, daß die auf Umwegen zum Hitzdraht gelangende Schallenergie eine meßbare Widerstandsänderung ergab. Für die Untersuchung mit dieser Anordnung kommen daher nur stark schalldurchlässige Stoffe wie Filz und Leinen in Betracht. Bei diesen Substanzen kann angenommen werden, daß der Schall zur Hauptsache durch die Poren als sogenannter Leckdurchgang übertragen wird. Als Abhängigkeit von der Dicke ist daher die in Absatz 8 angeführte Beziehung zu erwarten:

$$E_d = E_e \cdot e^{-\alpha d}. \qquad (29)$$

Eine große Schwierigkeit ergab das Einbringen und Befestigen der zu untersuchenden Schichten. Ein festes Einklemmen würde die Stoffe stark in ihrem mechanischen Aufbau verändern, so daß bei erneutem Wiedereinsetzen derselben Schichten stets andere Durchlässigkeiten sich ergeben. Ein loses Aufeinanderlegen hätte wiederum leicht fehlerhafte und unsichere Verhältnisse zur Folge. Eine günstige Lösung ergab die nebenstehende Anordnung (Fig. 9).

Das Gehäuse K des weiteren Kanals und der Messingring R lassen sich herausnehmen, der äußere Dichtungsring D bleibt befestigt. Entsprechend dem Durchmesser dieses Ringes D werden die zu untersuchenden Schichten kreisrund geschnitten. Sind die Schichten, genau in den Ring D passend, auf die obere Messingplatte M gelegt, so werden sie durch den Messingring R mit Hilfe des schweren Bleigehäuses K am Rande fest eingeklemmt. Der innere Durchmesser des Einspannringes R ist wesentlich größer

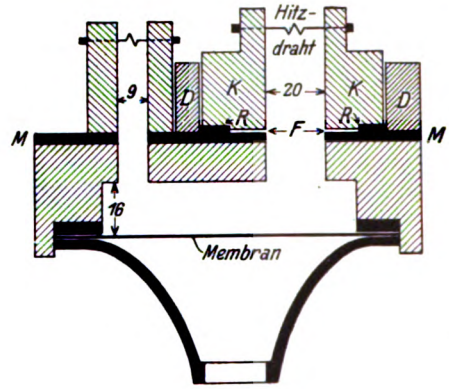


Fig. 9.

als der Hitzdrahtkanal, so daß der mittlere Teil der Schichten, der die Schalldurchlässigkeit bedingt, nur wenig durch die feste Einspannung beeinflußt wird.

Zur Messung der Widerstandsänderung konnten beide Hitzdrähte auswechselbar in eine empfindliche Brückenanordnung mit einem Spiegelgalvanometer als Nullinstrument geschaltet werden. Die Widerstandsmessung wurde äußerst störend durch Temperaturschwankungen der Luft und des Gehäuses beeinflußt. Es erwies sich als notwendig, vor der Messung den Heizstrom des Hitzdrahts einige Stunden lang einzuschalten und zur Erhaltung der Temperaturkonstanz des Meßraums die Ablesungen in einem Nebenzimmer vorzunehmen. Nach jedem Herausnehmen und Wiedereinsetzen des Kanalgehäuses K zur Befestigung der zu untersuchenden Schichten bedurfte es längerer Zeit, bis sich die Temperatur wieder ausgeglichen hatte.

Bei dem Auswechseln der beiden Hitzdrähte in der Brücke wurde dafür gesorgt, daß auch der nicht eingeschaltete Hitzdraht von einer anderen Stromquelle den zugehörigen Heizstrom erhielt, so daß durch das Umschalten der Hitzdrähte keine zeitliche Unterbrechung der Versuche entstand.

Bei dem zweiten Hitzdraht — zur Einstellung der Schallintensität — genügte die Einstellung auf gleichen Galvanometerausschlag als Kon-

Digitized by Google

trolle der gleichen Widerstandsänderung also der gleichen Schallstärke.

Der Widerstand des Hitzdrahts in dem weiteren Kanal, mit dem die Durchlässigkeit gemessen wurde, schwankte zwischen den Werten 349,9 Ω bei offenem Kanal und erregtem Telephon und 355,3 Ω bei ausgeschaltetem Telephon. Dieser letztere Wert — der sogenannte Ruhewert — änderte sich im Laufe einer Meßreihe infolge der Temperaturänderung der Luft um etwa 0,1 Ω. Es wurde daher nach Einbringen absorbierender Schichten jedesmal erneut der Ruhewert des Hitzdrahtwiderstandes bestimmt.

29. Die Messungen der Schalldurchlässigkeiten. Als die Durchlässigkeit von Papier (Papier aus Foliobögen, Dicke 0,05 mm) gemessen werden sollte, machten sich starke Resonanzen der Papiermembran bemerkbar. Dies zeigte sich daran, daß die Durchlässigkeit mit zunehmender Schichtdicke nicht gesetzmäßig abnahm, sondern ganz unregelmäßig sich änderte. Zur Vermeidung derartiger Eigenresonanzen des Papiers hätte der Schallkanal noch wesentlich verkleinert werden müssen.

30. Messung mit Filz. Mit braunem Filz (Dicke 3,2 mm) wurden zwei Meßreihen bei verschiedenen Schallstärken im Innern des Tonraums ausgeführt. In den folgenden Tabellen sind die Messungen für Filz zusammengestellt. Unter Rh und $W\left(W=\frac{20\,Rh}{20+Rh}\right)$ sind für jede Messung der Ruhewert und der vom durchgehenden Schall beeinflußte Widerstand des Hitzdrahts angegeben. ΔW ist die Differenz beider Werte und z gibt die Zahl der Schichten an.

Tabelle V.

Messung bei kleiner Schallstärke.

z	Rh	W	ΔW
8	783	19,502	
	765	491	0,011
7	807	516	
	780	500	016
6	868	550	
	823	526	024
5	749	481	
	691	438	043
4	753	484	
	605.7	361	123
3	815	521	
	551	299	222
2	846	538	
	384,5	011	527
1	915	573	
	206,2	18,232	1,341
0	922	58	
	68,23	15,47	4,11

Tabelle VI.

Messung bei großer Schallstärke.

z	Rh	W	ΔW
8	829	19,529	
	808	517	0.012
7	787	504	
	757	486	018
6	778	499	
	731	469	030
5	848	530	
	547	480	059
4	855	543	
	633	388	155
3	860	546	
	467	180	366
2	866	549	
	294,3	18,727	822
1	878	557	
	140.3	17,505	2,05
0	882	56	
	50.29	14,31	5.25

Aus den Überlegungen im Abschnitt 28 hatte sich ergeben, daß für Filz die Durchlässigkeit und die Schichtdicke zusammenhängen nach der Beziehung:

$$E_d = E_e \cdot e^{-\alpha d}. \qquad (30)$$

Setzt man die Schichtdicke proportional der Anzahl z gleichdicker Schichten, so ergibt sich

$$E_d = E_e \cdot e^{\bar{\alpha} z} \text{ oder: } \bar{\alpha} z + \ln E_d = \text{Konst.} \qquad (31)$$

wobei $\alpha = \frac{\bar{\alpha}}{\text{Dicke einer Schicht}}$ ist.

Aus der Eichkurve des Hitzdrahtes hatte sich ergeben, daß $E = \text{konst.} \times \Delta W$ ist, so daß sich ergibt:

$$\bar{\alpha} z + \ln \Delta W = \text{Konst. oder } \bar{\alpha} = \ln (\Delta W)_1 - \ln (\Delta W)_2. \qquad (32)$$

Die folgenden Tabellen enthalten die zusammengehörigen Werte.

Tabelle VII.

Kleine Schallstärken.

z	$\log (\Delta W)$	$\bar{\alpha} \times \log e$
1	2.31	0.40
2	1.91	0.35
3	1.56	0.37
4	1.19	0.42
5	0.77	0.31
6	0.46	

Tabelle VIII.

Große Schallstärken.

z	$\log (\Delta W)$	$\bar{\alpha} \times \log e$
1	2.13	0,41
2	1.72	0,36
3	1,36	0,27
4	1,09	0.46
5	0,63	

Der Mittelwert von $\bar{\alpha}$ ergibt sich zu: $\bar{\alpha} = 0{,}86 \pm 0{,}04$ (der Fehler ist also 5,2 Proz.). Da die Dicke der Filzschicht 3,2 mm beträgt, ist

Digitized by Google

$\alpha = \frac{0{,}86}{3{,}2}$. Das Absorptionsgesetz für den Filz lautet demnach: (Die Dicke d ist in mm anzugeben)

$$E_d = E_e \cdot e^{-0{,}27\,d}.$$

Eine Lage des Filzes läßt also 42,5 Proz. des eindringenden Schalls durch.

31. Messung mit Leinen. Sehr geeignet zur Untersuchung erwies sich Leinen in dünnen Schichten, da hier bis zu 16 Schichten aufeinander gelegt werden konnten, bevor die durchdringende Schallenergie so klein wurde, daß sie von der fehlerhaft zum Hitzdraht gelangenden Energie (siehe Absatz 28) meßbar beeinflußt wurde. Folgende Tabelle enthält die Werte:

Tabelle IX.

Absorption von Leinen.

z	Rh	W	W	z	Rh	W	W
0	968	19,60		9	1060	19,63	
	48,25	14,15	5,45		236,9	18,41	1,22
1	960	59		10	1041	62	
	59,05	14,94	4,65		259,9	18,57	1,05
2	985	60		11	1034	620	
	77,09	15,88	3,72		308,0	18,781	0,839
3	998	61		12	1029	618	
	87,82	16,29	3,32		358,8	18,944	674
4	1024	62		13	1006	610	
	116,1	17,06	2,56		390,1	024	586
5	1039	62		14	1017	614	
	126,5	17,27	2,35		433,0	118	496
6	1057	63		15	982	601	
	153,4	17,69	1,94		463	172	429
7	1043	62		16	992	605	
	181,9	18,02	1,60		501,5	233	372
8	1056	63					
	201,5	18,19	1,44				

Als Dämpfungsfaktor $\bar{\alpha}$ erhält man diesmal $\bar{\alpha} = 0{,}17 \pm 0{,}01$ und da die Schichtdicke gleich 0,37 mm ist, wird $\alpha = 0{,}46$.

$$E_d = E_e\, e^{-0{,}46 \cdot d}.$$

Bei gleicher Schichtdicke absorbiert also Leinen mehr als Filz. Die Resultate für Filz und Leinen sind zum Schluß in Fig. 10 graphisch dargestellt.

Ausnutzung des Mikrophoneffektes zu Schallmeßzwecken.

32. Bei der Besprechung der Theorie des Hitzdrahtmikrophons war gezeigt worden, daß sich bei Auftreffen von Schallwellen der konstanten Widerstandsänderung eine oszillierende Schwankung des Widerstandes — der sogenannte Mikrophoneffekt — überlagert. Für die Amplitude dieser Widerstandsoszillation galt:

$$A = \text{konst.} \cdot G, \qquad (33)$$

wobei G die konstante Widerstandsänderung bedeutete.

Der Mikrophoneffekt soll also nach der Theorie das gleiche Gesetz befolgen wie die konstante Widerstandsänderung und für diese letztere hatte sich ergeben, daß sie für nicht allzu große Schallstärken proportional der auftreffenden Schallintensität ist. Der entwickelten Theorie entsprechend ergibt sich:

$$A = k_1 \cdot G = k_2 \cdot E, \qquad (34)$$

wobei E die Intensität der den Hitzdraht abkühlenden Schallwelle ist.

33. Messung des Mikrophoneffektes. Zur Messung des Mikrophoneffektes mußten die elektrischen Stromschwankungen, die durch die oszillierenden Widerstandsänderungen entstanden, durch einen Zweifachverstärker verstärkt werden. Die Amplitude dieses verstärkten Wechselstromes wurde mit einem auf Resonanz abgestimmten Vibrationsgalvanometer (nach Schering) gemessen. Es mußte dabei sorgfältig vermieden werden, daß der Röhrengeneratorkreis des Telephonsenders induktiv auf den Verstärker wirken konnte.

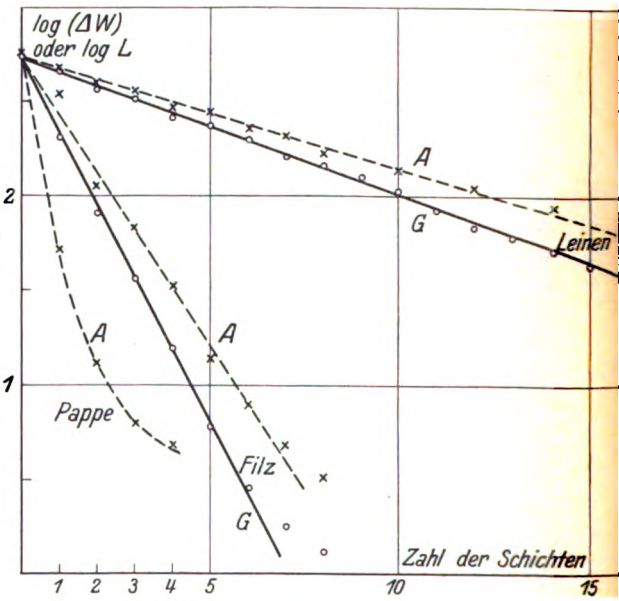


Fig. 10.

Die Primärspule des Zweifachverstärkers bildete mit dem Hitzdrahte und der Spannungsquelle einen geschlossenen Stromkreis. Durch einen Umschalter konnte auswechselbar der eine Hitzdraht, der zur Kontrolle der Schallintensität diente, oder der andere Hitzdraht, mit dem die Messung der durchgelassenen Schallenergie ausgeführt wurde, eingeschaltet werden. In Reihe mit dem ersten Hitzdraht befand sich ein konstanter Widerstand von 1000 Ω, so daß der Heiz-

Digitized by Google

strom dieses Hitzdrahts wesentlich kleiner war als bei dem anderen, der stets auf gleiche Meßempfindlichkeit geschaltet blieb.

In dem Anodenkreis der letzten Röhre des Verstärkers lag eine Spule eines Transformators vom Übersetzungsverhältnis 1 : 1, dessen zweite Spule der Wechselstromspule des Vibrationsgalvanometers den zu messenden Wechselstrom übertrug. Dadurch wurde die Meßspule des Galvanometers nicht vom Anodenstrom durchflossen, was besonders bei der Veränderung der Meßempfindlichkeit große Vorteile bot. Mit einem Fernrohr wurde nach Reflexion an dem kleinen Galvanometerspiegelchen der Lichtfaden einer Einfadenlampe beobachtet. Befindet sich der Hitzdraht in ruhender Luft, so wird in dieser Ruhelage des Hitzdrahts der beobachtete Lichtfaden auf Null der Okularskala im Fernrohr eingestellt. Schallwellen erzeugen durch den Hitzdraht Wechselströme in der Primärspule des Verstärkers. Diese durchfließen verstärkt die Wechselstromspule des Vibrationsgalvanometers, so daß das Spiegelchen gleichfrequente Schwingungen ausführt. Mit der Okularskala wird einseitig die Verbreiterung des Lichtstreifens abgelesen.

Als Zweifachverstärker wurde ein alter Telefunken-Transformatorverstärker benutzt mit den Röhren Type E. V. E. 173 (Heizstrom 0,5 Amp.). Wie die Messungen zeigten, war die Konstanz des Verstärkungsgrades, soweit für diese Messungen notwendig, durchaus gewährleistet. Durch den Strom der Gleichstromspule des Vibrationsgalvanometers wurde die Resonanzlage auf etwa 150 Hertz eingestellt und mit Hilfe dieses abgestimmten Meßgerätes wurde für jede Messung der Telephonsendekreis auf diese Resonanzfrequenz abgestimmt.

Bei der Messung variierte sehr stark die zu messende Schallstärke und es mußte deshalb eine Empfindlichkeitsregulierung angebracht werden. Parallel zur Meßspule des Vibrationsgalvanometers konnte ein Widerstand von $20\,\Omega$ geschaltet werden, so daß der Strom, der durch die Meßspule fließt, ein ganz bestimmter Bruchteil des gesamten Meßstromes ist. Das Übersetzungsverhältnis ergab sich zu 6,4.

34. Vergleich der beiden Meßmethoden. Ein großer Vorteil dieser Anordnung gegenüber der Messung der konstanten Widerstandsänderung besteht darin, daß sie unbeeinflußt von den Temperaturschwankungen der Luft und des Hitzdrahtgehäuses ist. Sofort nach Einschalten des Heizstromes ist der Hitzdraht meßbereit.

Bei der Messung der konstanten Widerstandsänderung war eine Meßreihe aufgenommen worden, bei der die gleichen Filzschichten mehrmals herausgenommen und wieder eingesetzt wurden, wobei jedesmal die Schalldurchlässigkeit bestimmt wurde. Es ergab sich dabei ein Fehler der Einzelmessung von 5,7 Proz. Wiederholte man diesen Versuch mit der neuen Meßanordnung, so betrug der Fehler nur 1,2 Proz. Der verhältnismäßig große Fehler von 5,7 Proz. war also darauf zurückzuführen, daß durch das erneute Befestigen der Filzschichten die Temperatur des Gehäuses, das dabei herausgenommen und wieder eingesetzt werden mußte, sich änderte und dadurch die Messungen beeinflußte. In dem diesmal gefundenen Fehler von 1,2 Proz. stecken Ablesefehler und das Schwanken der Schalldurchlässigkeit bei erneutem Wiedereinsetzen.

35. Messungen der Schalldurchlässigkeiten. Absorptionsmessungen mit Filz.

R_W = Widerstand parallel zur Meßspule des Vibrationsgalvanometers,

L = (halbe) Verbreiterung des Lichtfadens in Okularskalenteilen,

L ist proportional der Amplitude der Wechselströme, $L \sim A$

$\bar{L}$ = umgerechnete Werte für L bei $R_W = 20\,\Omega$ $(L = \bar{L} \cdot 6{,}4)$.

Tabelle X.

z	L	R_W	$\bar{L} = k \cdot A$
0	57.5	20	575
1	35.0		350
2	11,6		116
3	44 5	∞	69,5
4	21.2		33,2
5	8,9		13.9
6	5,1		7.99
7	3,1		4,85
8	2.1		3,29

Absorption durch Leinen. Dabei ist R_W stets gleich $20\,\Omega$, so daß $L = \bar{L}$ ist.

Absorption durch Pappe. Dicke 0,5 mm.

Tabelle XI.

z	$\bar{L} = kA$
0	59.4
1	46,3
2	37,2
3	35,1
4	28.8
5	26,9
6	23,2
7	21,4
8	15,9
10	13,4
12	10,8
14	8,8
16	6,4

Tabelle XII.

z	L	R_W	$\bar{L} = kA$
0	58,3	20	58,3
1	33,0	∞	5,16
2	8,2		1,28
3	4,0		0,625
4	3.1		0,485

Digitized by Google

Es wurden jetzt die Absorptionsmeßreihen zeichnerisch dargestellt, und zwar sind in dem folgenden Kurvenblatt (Fig. 10) enthalten:

1. Die Kurven G als Absorptionsmessungen durch Bestimmung der konstanten Widerstandsänderung bei Filz (Tabelle VII) und bei Leinen (Tabelle IX).

2. Die Kurven A als Meßreihen bei der Bestimmung der Amplitude der oszillierenden Widerstandsschwankung bei Filz (Tabelle X), bei Leinen (Tabelle XI) und bei Pappe (Tabelle XII).

Ist die durchgelassene Schallintensität groß, wie es stets bei dem Versuch mit Leinen der Fall ist, so ergibt sich sehr gut die geforderte gerade Linie. Bei geringer Schallstärke wird wahrscheinlich die fehlerhafte Beeinflussung des auf Umwegen zum Hitzdraht gelangenden Schalls das Umbiegen und Annähern an einen konstanten Wert verursachen.

Nach der früher entwickelten Theorie des Hitzdrahts müßten beide Meßmethoden (Messung der konstanten Widerstandsänderung und Messung der Amplitude der oszillierenden Widerstandsschwankung) den gleichen Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und der durchgelassenen Schallintensität geben. Für die vorhandene, unbeträchtliche Abweichung kann vorläufig eine befriedigende Erklärung nicht gegeben werden. Will man also den Mikrophoneffekt zum Messen ausnutzen, so muß erst die entsprechende Eichkurve des Hitzdrahts aufgenommen werden.

Zusammenfassung.

Schallwellen erzeugen in einem Hitzdrahtmikrophon eine konstante Widerstandsänderung und ein oszillierendes Schwanken des Widerstandes. Beide Größen sind zur Messung der auftreffenden Schallstärke ausnutzbar. Es wird eine Theorie aufgestellt, die den Zusammenhang zwischen der auftreffenden Schallintensität und den eben angeführten Größen gibt.

Die Messung der konstanten Widerstandsänderung ist nur bei beträchtlichen Schallstärken möglich. Sehr störend ist dabei die Abhängigkeit von der Temperatur der Umgebung.

Die Messung sehr kleiner Schallstärken, die z. B. beim Untersuchen von Schallfeldern ausgeführt werden muß, kann durch Ausnutzung des Mikrophoneffektes mittels Verstärkeranordnung erfolgen. Vorteilhaft ist die Unabhängigkeit von der Temperatur der Umgebung. Mit dieser Meßanordnung sind aber alle Schwierigkeiten verknüpft, die eine große Verstärkung mit sich bringt.

Zum Schluß werden nach beiden Hitzdrahtmeßmethoden Schallabsorptionsmessungen ausgeführt. Bei porösen Stoffen wie Filz und Leinen, bei denen der Schall wohl zur Hauptsache durch die Luftkanäle übertragen wird, kann das e-funktionsmäßige Abklingen der durchgelassenen Schallintensität mit zunehmender Schichtdicke gemessen werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Hannover ausgeführt.

Es sei mir gestattet Herrn Prof. Dr. Precht, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, für das rege Interesse, das er jederzeit an meiner Arbeit nahm, und für seine Unterstützung meinen Dank auszudrücken.

(Eingegangen 14. November 1928.)

Über die Brownsche Rotationsbewegung.

Von Mohinimohan Ghosh.

Der dynamische Beweis der auf statistischem Wege abgeleiteten Einsteinschen[1]) Formel für die lineare Brownsche Bewegung ist schon von Langevin[2]) und Einstein u. Hopf[3]) gegeben. In letzterer Zeit haben K. C. Kar und M. Ghosh[4]) die Karsche Theorie[5]) der Bewegung der Teilchen unter wiederholten Impulsen angewandt, um die Einsteinsche Formel für die lineare Brownsche Bewegung abzuleiten. In dieser kurzen Arbeit soll die Einsteinsche Formel für die Rotationsbewegung auf gleichem Wege abgeleitet werden.

Die Differential-Gleichung für die Rotationsbewegung eines Brownschen Teilchens ist:

$$mk^2\ddot{\Phi} + 8\pi\xi a^3\dot{\Phi} = 0 \qquad (1)$$

oder

$$\ddot{\Phi} + \frac{8\pi\xi a^3}{mk^2}\dot{\Phi} = 0, \qquad (2)$$

wo Φ den Rotationswinkel, ξ den Reibungskoeffizient, a den Radius des Teilchens und mk^2 das Trägheitsmoment bedeuten. Setzen wir

$2b = \frac{8\pi\xi a^3}{mk^2}$, so haben wir

$$\ddot{\Phi} + 2b\dot{\Phi} = 0 \qquad (3)$$

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 371. 1906.
2) P. Langevin, Comptes Rendus **146**, 530, 1908.
3) A. Einstein u. H. Hopf, Ann. d. Phys. **33**, 1105, 1910.
4) K. C. Kar u. M. Ghosh, Physik. Zeitschr. **29**, 143. 1928.
5) K. C. Kar, Physik. Zeitschr. **24**, 63, 1923.

Digitized by Google

in Übereinstimmung mit der Gl. (3) der zitierten Arbeit[1]). Wenn aber auf das Teilchen eine Rotationskraft wirkt, um die Winkelgeschwindigkeit $\omega_{t'}$ hervorzurufen, so haben wir wie in der früheren Arbeit

$$\Phi_t = \frac{\omega_{t'}}{2b}\left(1 - e^{-2b(t-t')}\right). \tag{4}$$

Und daher durch Differentiation

$$\dot{\Phi} = \omega_{t'} e^{-2b(t-t')}. \tag{5}$$

Wenn infolge der Zusammenstöße mit den umgebenden Molekülen ein periodischer Rotationsimpuls auf ein Brownsches Teilchen wirkt, jedesmal im Zeitmoment $t = 0, \tau, 2\tau, \ldots n\tau$, so werden

$$\Phi_{n\tau} = \frac{1}{2b}\left[\omega_n\left(1 - e^{-2bn\tau}\right) + \omega_{n-1}\left(1 - e^{-2b(n-1)\tau}\right) + \cdots + \omega_1\left(1 - e^{-2b\tau}\right)\right] \tag{6}$$

und

$$\dot{\Phi}_{n\tau} = \omega_n e^{-2bn\tau} + \omega_{n-1} e^{-2b(n-1)\tau} + \cdots + \omega_1 e^{-2b\tau} + \omega_0. \tag{7}$$

Nimmt man $\overline{\omega_n \omega_{n-1}} = \overline{\omega_n \omega_{n-2}} = \cdots = 0$ und $\overline{\omega_n^2} = \overline{\omega_{n-1}^2} = \cdots = \overline{\omega_0^2}$, so wird durch Quadrierung von (6) und (7) (Vgl. Gl. (11) und (12) l. c.).

$$\overline{\Phi_{n\tau}^2} = \frac{\overline{\omega_n^2}}{4b}\left[n - 2\frac{1 - e^{-2b(n+1)\tau}}{1 - e^{-2b\tau}} + \frac{1 - e^{-4b(n+1)\tau}}{1 - e^{-4b\tau}} + 1\right] \tag{8}$$

1) Kar u. Ghosh, l. c.

und

$$\overline{\dot{\Phi}_{n\tau}^2} = \overline{\omega_n^2}\,\frac{1 - e^{-4b(n+1)\tau}}{1 - e^{-4b\tau}}. \tag{9}$$

Nun haben wir für jeden Freiheitsgrad

$$\frac{1}{2} m k^2 \overline{\dot{\Phi}_{n\tau}^2} = \frac{RT}{2N}. \tag{10}$$

Kombiniert man Gl. (8) (9) und (10), um $\overline{\omega_n^2}$ zu eliminieren, so hat man

$$\overline{\Phi_{n\tau}^2} = \frac{RT}{N}\cdot\frac{1}{4mk^2b}\left[(n+1)\frac{1 - e^{-4b\tau}}{1 - e^{-4b(n+1)\tau}} + 2\frac{1 + e^{-2b\tau}}{1 + e^{-2b(n+1)\tau}} + 1\right]. \tag{11}$$

Wenn n unendlich groß wird, ist

$$\overline{\Phi_{n\tau}^2} = \frac{RT}{N}\cdot\frac{1}{4mk^2b^2}(n+2)\,4b\tau = \frac{RT}{N}\cdot\frac{n\tau}{mk^2b}. \tag{12}$$

Setzen wir $2b = \frac{8\pi\xi a^3}{mk^2}$ und $n\tau = t$, so erhalten wir die Einsteinsche Formel

$$\overline{\Phi_{n\tau}^2} = \frac{RT}{N}\cdot\frac{t}{4\pi\xi a^3}. \tag{13}$$

Am Schluß danke ich Herrn Prof. K. C. Kar für sein Interesse und seine Anregung.

Calcutta, Physikalisches Laboratorium, Presidency College, Juli 1928.

(Eingegangen 9. August 1928.)

VORTRÄGE VON DER TAGUNG DES GAUVEREINS SACHSEN-THÜRINGEN-SCHLESIEN DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN LEIPZIG AM 19. UND 20. JANUAR 1929.

H. Possner u. M. Wien (Jena), Die Leitfähigkeitsänderung wässeriger Salzlösungen in Gegenwart neutraler Moleküle (Rohrzucker).

Im folgenden soll über den Einfluß des Zusatzes von Rohrzucker auf die Leitfähigkeit wässeriger Lösungen verschiedener Elektrolyte berichtet und dann die Ergebnisse mit der Debye-Onsagerschen Theorie verglichen werden. Es wurden möglichst konzentrierte Zuckerlösungen (66,3 Proz.) hergestellt und Salze mit Ionen verschiedener Wertigkeit darin gelöst, um die Äquivalentleitfähigkeit für verschiedene Konzentrationen der Salze zu messen. Da die Zähigkeit der Zuckerlösungen bei dieser hohen Konzentration sich sehr schnell mit dem Wassergehalt ändert, so ist die Streuung bei den Ergebnissen ziemlich groß, und die Zahlen sind entsprechend ungenau, immerhin sind sie sicher genug, um den Gang der Erscheinungen hervortreten zu lassen.

Digitized by Google

Fig. 1 zeigt die Ergebnisse. Als Ordinate ist die Äquivalentleitfähigkeit λ, als Abszisse die Wurzel aus der Äquivalentkonzentration ($\sqrt{m}$) aufgezeichnet. Das Wurzelgesetz gilt, ebenso wie bei den wässerigen Lösungen, bei Ionen von niedriger Wertigkeit in weiten Grenzen, bei Ionen

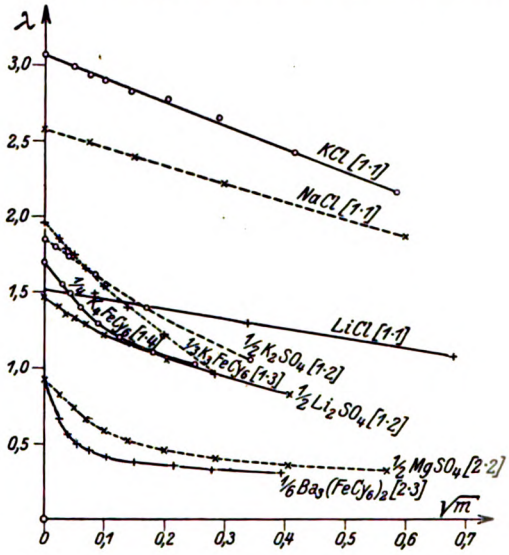


Fig. 1

hoher Wertigkeit biegen die Kurven von der Geraden nach oben ab.

Durch Verlängerung der Kurven bis zur Ordinate erhält man die Leitfähigkeit für die unendliche Verdünnung (λ_∞). Die Tabelle I gibt die Zahlen. In der ersten Reihe sind die Salze, in der zweiten die Wertigkeiten der Ionen, in der dritten $\lambda_x(W)$ für wässerige Lösungen, in der vierten $\lambda_x(Z)$ für Zuckerlösungen, in der fünften das Verhältnis beider in Prozenten angegeben. Die Äquivalentleitfähigkeit ist bei den Zuckerlösungen stark herabgesetzt und beträgt nur 2,4 bis 0,60 Proz. derjenigen in wässeriger Lösung. Die Fluidität der Zuckerlösung ist in noch höherem Maße verändert und betrug nur 0,4 Proz. derjenigen des Wassers. Demnach geht die Leitfähigkeit nicht ganz in dem Maße zurück wie die Fluidität. Das Sinken der Leitfähigkeit durch den Zuckerzusatz steigt bei den einzelnen Lösungen mit der Wertigkeit der Ionen an. Bei NaCl sinkt die Leitfähigkeit auf 2,4 Proz. der Leitfähigkeit in Wasser, bei Bariumferricyanid auf 0,6 Proz.

Weiter wurde die Änderung der Leitfähigkeit mit der Konzentration (Konzentrationseffekt $\Delta\lambda_c$) in Zuckerlösungen untersucht und mit der Zahl verglichen, welche die Debye-Onsagersche Theorie gibt ($\Delta\lambda_t$). Die Fig. 2 zeigt die Ergebnisse. Als Ordinate ist λ/λ_x als Abszisse $\sqrt{m}$ aufgetragen. Alle Kurven sind bei niedrigeren Konzentrationen geradlinig, so daß ein Vergleich mit der Theorie möglich ist. Tabelle II gibt die

Tabelle I.

Salz	$Z_1 Z_2$	$\lambda_x(W)$	$\lambda_x(Z)$	$\lambda_x(Z)/\lambda_x(W)$
K Cl . . .	1 · 1	129,8	3,1	2,4 Proz.
Na Cl . . .	1 · 1	108,6	2,6	2,4 ,,
Li Cl . . .	1 · 1	98,5	1,5	1,6 ,,
K_2SO_4 . .	1 · 2	132,0	1,9	1,5 ,,
Li_2SO_4 . .	1 · 2	100,7	1,5	1,5 ,,
$K_3(FeCy_6)$.	1 · 3	159,7	2,0	1,3 ,,
$K_4(FeCy_6)$.	1 · 4	159,7	1,7	1,1 ,,
$MgSO_4$ . .	2 · 2	112,9	0,94	0,83 ,,
$Ba_3(FeCy_6)_2$	2 · 3	150,2	0,90	0,60 ,,

Tabelle II.

Salz	$Z_1 Z_2$	$\Delta\lambda_c/\sqrt{m}$	$\Delta\lambda_t/\sqrt{m}$
K Cl . . .	1 · 1	0,52	0,6 Proz.
Na Cl . . .	1 · 1	0,46	0,5 ,,
Li Cl . . .	1 · 1	0,42	0,7 ,,
K_2SO_4 . .	1 · 2	1,5	1,5 ,,
Li_2SO_4 . .	1 · 2	2,0	1,7 ,,
$K_3(FeCy_6)$.	1 · 3	2,3	2,4 ,,
$K_4(FeCy_6)$.	1 · 4	2,8	3,3 ,,
$MgSO_4$ . . .	2 · 2	4,6	3,9 ,,
$Ba_3(FeCy_6)_2$.	2 · 3	10,1	6,4 ,,

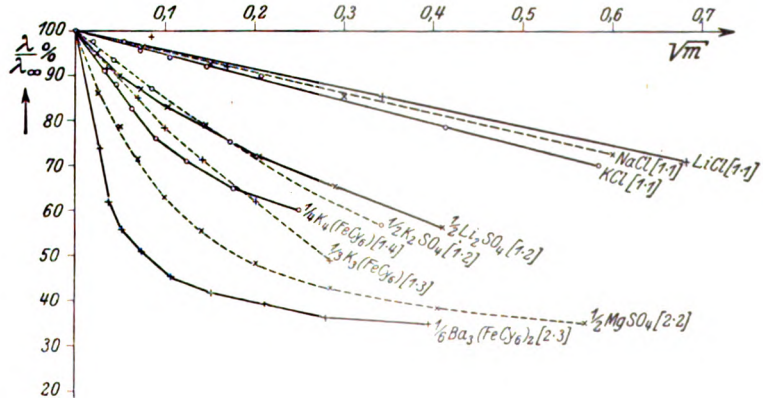


Fig. 2.

Digitized by Google

Werte von $\Delta \lambda_c / \sqrt{m}$ für die verschiedenen Salze in diesem geradlinigen Teil. Man sieht, daß der Konzentrationseffekt mit dem Produkt der Wertigkeiten schnell anwächst. In der letzten Reihe sind die entsprechenden Zahlen nach der Theorie von Debye-Onsager berechnet, wobei die Zähigkeit zu 2,7, die Dielektrizitätskonstante = 45 gesetzt wurde. Die Übereinstimmung der Beobachtung mit der Theorie ist zum Teil überraschend gut, so bei Kaliumsulfat, Kaliumferricyanid. Bei anderen Lösungen sind die Differenzen größer, so z. B. bei LiCl und $Ba_3(FeCy_6)_2$.

Im einzelnen ist vielleicht von Interesse, daß bei den Lösungen mit hochwertigen Ionen nach dem ersten steil abfallenden Teil der Kurven knickartig eine Richtungsänderung erfolgt und die Kurve dann mit auffallend geringer Neigung weitergeht; danach ändert sich die Äquivalentleitfähigkeit bei stärkeren Konzentrationen nur noch sehr wenig mit der Konzentration. Assoziation tritt nirgends deutlich hervor.

Zur Prüfung der Debye-Falkenhagenschen Theorie dürften sich Elektrolyte in wässeriger Zuckerlösung besonders gut eignen, weil das Wurzelgesetz noch bis zu hohen Konzentrationen gilt und die Leitfähigkeit auch bei hohen Konzentrationen gering ist. Man kann daher den Spannungseffekt auch bei Ionen niedriger Wertigkeit messen und vielleicht läßt sich wegen der hohen Zähigkeit auch der Zeiteffekt verfolgen.

H. Falkenhagen (Leipzig), Zur Theorie der Gesamtkurve des Wien-Effektes.

In der modernen Theoretischen Physik spielt die Lehre von den Kraftwirkungen zwischen den Atomen und Molekülen eine wichtige Rolle. Dabei hat man im wesentlichen zwei Arten von Kräften zu unterscheiden, einmal die diskontinuierlichen quantenhaften Austauschkräfte zwischen den Elektronen der in Wechselwirkung tretenden Atome, wie sie nach Heitler und London[1]) für die homöopolare Valenzchemie, also die echte Molekülbildung neutraler Atome der neuen Quantenmechanik von Schrödinger und Heisenberg eigentümlich sind und zweitens die elektrischen Kräfte zwischen den elektrischen Ladungen der Partikel, die z. B. für die heteropolaren Verbindungen nach Kossel und Lewis[2]) als ausschlaggebend erkannt worden sind. Auch in der Theorie der elektrolytischen Lösungen sind beide Arten von Kräften vorhanden. In der Arrheniusschen Elektrolyttheorie spielten nur die ersteren Kräfte eine Rolle und lieferten eine richtige Erklärung für das Gleichgewicht zwischen dissoziierten und undissoziierten Molekeln im Falle der schwachen Elektrolyte. Die elektrischen Kräfte zufolge der Ladung der Ionen brauchten in dieser Vorstellung nicht berücksichtigt zu werden. Indessen gelang es der klassischen Theorie nicht, die Anomalien der stark dissoziierten Elektrolyte einem theoretischen Verständnis näher zu bringen. Hier sind infolge des sehr hohen Dissoziationsgrades, der nur wenig von eins abweicht, die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen vorherrschend; sie spielen im Gebiete sehr verdünnter Lösungen nach der Idee von P. Debye[1]) die Hauptrolle. Später wurde dann diese Theorie im Verein mit seinen Schülern weiter ausgearbeitet und lieferte eine weitgehende Bestätigung der thermodynamischen Erscheinungen und der Elektrizitätsleitung durch die Erfahrung[2]). Ja überdies, die Theorie war sogar in der Lage, nicht beobachtete Phänomene wie etwa das der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Frequenz des elektrischen Wechselfeldes vorauszusagen[3]). Dieses beruht auf der Existenz der Ionenwolke, die als Folge der Coulombschen Kräfte jedes Ion umgibt und für welche einmal eine charakteristische Länge, ihre Dicke $\frac{1}{\varkappa}$ und sodann eine charakteristische Zeit, die Relaxationszeit Θ von Bedeutung geworden sind. Eine merkliche Dispersion tritt dann ein, wenn die Schwingungszeit des Feldes zur Leitfähigkeitsermittlung etwa von der Größenordnung Θ ist. Wir bemerken noch, daß $\frac{1}{\varkappa}$ von der Größenordnung $\frac{10^{-8}}{\sqrt{\gamma}}$ cm und Θ von der Größenordnung $\frac{10^{-10}}{\gamma}$ sec sin α. (γ = in Mol pro Liter Lösung) Konzentration.

---

1) W. Heitler und F. London, Zeitschr. f. Phys. **44**, 455, 1927.

2) W. Kossel, Ann. d. Phys. **49**, 229, 1916; G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 762, 1916.

1) P. Debye, Handelingen van het XIXe Nederlandsch Natuur- en Geneeskundig Congress, April 1923, te Maastricht.

2) Siehe z. B. die zusammenfassenden Artikel von E. Hückel, Ergebn. d. exakten Naturwissenschaften **3**, 199ff., 1924; W. Orthmann, **6**, 155ff., 1927; E. Baars, Handb. d. Physik von Geiger-Scheel, **XIII**, 397—516, 1928, ferner die Diskussion über starke Elektrolyte: Trans. Faraday Soc., April 1927. S. 334—544; weiter die Referate über die Struktur elektrolytischer Lösungen während der 90. Vers. Deutsch. Naturforscher und Ärzte in Hamburg von M. Wien, G. Joos und E. Lange, Physik. Zeitschr. **29**, 751—770, 1928.

3) Vgl. z. B. das Referat von G. Joos, Physik. Zeitschr. **29**, 755—760, 1928. Inzwischen wurde die Theorie von H. Sack (vgl. Physik. Zeitschr. **29**, 627 bis 628, 1928) und später von H. Zahn (siehe Zeitschr. f. Phys. **51**, 350—354, 1928) experimentell bestätigt.

Digitized by Google

Bereits längere Zeit vor der Ausarbeitung der Dispersionserscheinung führte M. Wien[1]) Experimente über die Leitfähigkeit starker Elektrolyte bei sehr hohen Feldstärken (etwa von der Größenordnung 10^4 bis $5 \cdot 10^5 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$) aus und fand eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz, die dahin ging, daß der Elektrolyt mit wachsendem Feld immer besser leitete und schließlich bei ganz hohen Feldstärken so gut leitend wurde wie im Falle der unendlichen Verdünnung. Joos und Blumentritt[2]) konnten zuerst zeigen, daß die Arrheniussche Dissoziationstheorie außerstande war, eine Erklärung für diese Erscheinung zu geben. Wir wollen jetzt den engen Zusammenhang dieses Wien-Effektes mit dem Dispersionseffekt näher erläutern.

Ein gut ausgebildeter Wien-Effekt tritt auf, wenn ein Ion während der Relaxationszeit Θ im Feld E die Dicke seiner Ionenatmosphäre $\frac{1}{\varkappa}$ zurücklegt. Nehmen wir als Beispiel einen ein-einwertigen Elektrolyten; die Ladung des Ions sei $e = 4{,}77 \times 10^{-10} e \cdot s \cdot e$, seine Reibungsgröße sei ϱ. Dann gilt

$$\frac{eE}{\varrho}\Theta = \frac{1}{\varkappa}$$

oder da

$$\Theta = \frac{\varrho}{kT\varkappa^2} \quad \begin{pmatrix} k = \text{Boltzmannsche Konstante} \\ T = \text{absolute Temperatur} \end{pmatrix}$$

ist, muß

$$E = \frac{\varkappa kT}{e}$$

sein. Für $T = 300$ ergibt sich wegen

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{3{,}06}{\sqrt{\gamma}} \times 10^{-8}\text{cm} : E = 2{,}8 \times 10^6 \sqrt{\gamma}\,\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}.$$

Für $\gamma = 0{,}0001$ ist somit $E \sim 3 \times 10^4 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$.

Die Größenordnung der elektrischen Feldstärke, bei welcher der Wien-Effekt bemerkbar wird, wird somit richtig getroffen. Man versteht auch sofort, warum die Leitfähigkeit bei sehr hohen Feldstärken kaum mehr von dem Wert, welcher der unendlichen Verdünnung entspricht, abweicht. Im Bereich so starker Felder wird die Geschwindigkeit der Ionen von der Größenordnung 1 m/sec; ein Ion legt dann während der Relaxationszeit Θ ein Vielfaches der Dicke seiner Ionenwolke zurück. Die Folge davon wird sein, daß sich die Ionenatmosphäre gar nicht mehr ausbilden kann und demzufolge die bremsende Relaxationskraft und die elektrophoretische Kraft in Fortfall kommen, so daß die Leitfähigkeit bis zu ihrem Wert bei unendlicher Verdünnung ansteigt.

Für kleine Feldstärken haben Joos und Blumentritt[1]) theoretische Überlegungen angestellt, die in gutem Einklang mit den Experimenten von M. Wien stehen und die Abhängigkeit des Wien-Effektes von Wertigkeit, Konzentration und Dielektrizitätskonstante, wenigstens für verdünnte Lösungen, in ihren wesentlichen Zügen richtig wiedergeben. Es ist bisher nicht gelungen, den ganzen Verlauf der Wienschen Kurve für einfache Elektrolyte quantitativ so zu beherrschen wie das für die Frequenzabhängigkeit gelang. Es liegt dies an den unverhältnismäßig komplizierteren partiellen Differentialgleichungen, deren Bewältigung fast aussichtslos erscheint. Um so interessanter dürfte es sein, daß es unter gewissen vereinfachenden Annahmen gelungen ist, die Gesamtkurve des Wien-Effektes auch theoretisch zu deuten und qualitative Resultate zu erhalten[2]), worauf wir jetzt näher eingehen wollen. Für den Spezialfall eines Elektrolyten, in dem die Ionen die gleiche Beweglichkeit besitzen, und unter Nichtberücksichtigung der hydrodynamischen Komplikation, die sich für den Fall kleiner Geschwindigkeiten als Elektrophorese auswirkt, und der Onsager-Korrektion ist es möglich, eine strenge Lösung der Differentialgleichung für die Dichte aufzufinden, die allen Bedingungen gerecht wird, und vermöge einer exakt ausführbaren Quadratur die Relaxationskraft auf das Ion zu berechnen. Das Ergebnis der Rechnung ist das folgende: Für kleine Geschwindigkeiten ist die Relaxationskraft der Geschwindigkeit des Ions proportional; es gilt das Ohmsche Gesetz. Mit wachsender Feldstärke biegt die Kurve der Relaxationskraft um und nähert sich für ganz hohe Feldstärken einem Grenzwert, der von der Konzentration, Dielektrizitätskonstante, Temperatur und Wertigkeit abhängt. Die Leitfähigkeit wächst folglich bis zu dem Wert an, welcher der unendlichen Verdünnung entspricht. Sehen wir uns die Kurven an, welche den Quotient

$$\delta = \frac{\text{Leitfähigkeitsdefekt für das Feld } E}{\text{Leitfähigkeitsdefekt für das Feld } E = 0}$$

im Falle des KCl
in Wasser von 18^0 C

1) M. Wien, Ann. d. Phys. **83**, 327—361, 1927; **85**, 795—811, 1928; siehe auch Physik. Zeitschr. **29**, 751—755, 1928.

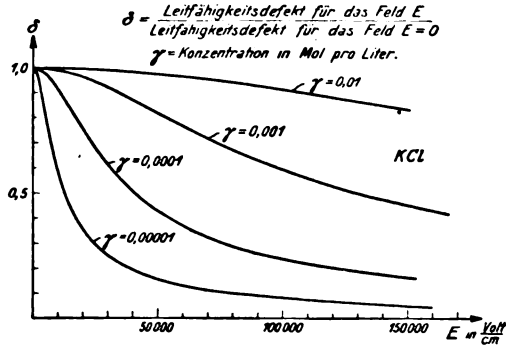
2) G. Joos und M. Blumentritt, Physik. Zeitschr. **28**, 836—838, 1927.

1) G. Joos und M. Blumentritt, Physik. Zeitschr. **28**, 836—838, 1927; M. Blumentritt, Ann. d. Phys. **85**, 812—830, 1928; 5. Folge, Bd. 1, 195—215, 1929, siehe auch das Referat von G. Joos l. c.

2) Die ausführliche Rechnung erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

Digitized by Google

als Funktion der Feldstärke darstellen (vgl. Figur), so erkennen wir, daß δ mit wachsendem Feld gegen Null strebt, während es bei abnehmender Feldstärke sich der Einheit nähert. Für größere Konzentrationen strebt die δ-Kurve schon bei relativ geringeren Feldstärken gegen Null als für kleine Konzentrationen, was damit im Zusammenhang steht, daß im ersteren Falle die Relaxationszeit der Ionenwolke größer ist als im letzteren Falle. Dies steht im Einklang mit den Experimenten von M. Wien. Ähnliches gilt auch für die Abhängigkeit des Effektes von der



Temperatur und den anderen Veränderlichen: Mit abnehmender Dielektrizitätskonstante, wachsender Temperatur oder wachsender Wertigkeit verlagert sich die δ-Kurve nach größeren Feldstärken; dies hängt wieder mit der Abnahme der Relaxationszeit zusammen. Es besteht somit eine innige Verwandtschaft des Wien-Effektes mit dem Dispersionseffekt. Man hat sich nur zur qualitativen Erfassung des Wien-Effektes in Abhängigkeit von der Konzentration, Dielektrizitätskonstante usw. in den Dispersionskurven[1]) statt der Kreisfrequenz die Feldstärke zu denken.

Ja überdies, die Debyesche Theorie ist sogar imstande, die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Frequenz bei sehr hohen Feldern zu deuten. Die Integration läßt sich unter denselben vereinfachenden Annahmen wie im stationären Falle durchführen. Damit ist auch die Dispersion des Wien-Effektes einem theoretischen Verständnis nähergebracht.

1) Siehe z. B. P. Debye und H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 401—426, 1928.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität, Februar 1929.

M. Herzberger (Jena), Über einen grundlegenden Satz der geometrischen Optik.

Eine geometrisch optische Abbildung ist nicht eine Abbildung des Punktraums, sondern eine Abbildung des (vierfach unendlichen) Geradenraums. Sei Objekt- und Bildgerade gegeben durch $\mathfrak{a} + \lambda \mathfrak{s}$ bzw. $\mathfrak{a}' + \lambda' \mathfrak{s}'$, wo $\mathfrak{a}$; $\mathfrak{a}'$ willkürliche Punkte auf der Geraden, $\mathfrak{s}$; $\mathfrak{s}'$ die Einheitsvektoren in ihrer Richtung darstellen, dann werden die optischen Abbildungen dadurch charakterisiert, daß für sie eine gewisse Differentialform, nämlich

$$n' \mathfrak{s}' \, d\mathfrak{a}' - n \mathfrak{s} \, d\mathfrak{a} = dE$$

ein totales Differential in allen ihren Variablen ist.

Auf diesem Gesetz kann eine geometrische Optik aufgebaut werden, die nicht mit Annäherungen an ein falsches Ideal (kollineare Abbildung) arbeitet und deren Ergebnisse mit dem Energiesatz in Übereinstimmung sind.

Es wurde gezeigt, wie man durch einfache Spezialisierung aus obiger Formel den Malusschen Satz, den Fermatschen Satz, die Cosinusbedingung in ihrer einfachsten Form, sowie die energetischen Strahlungssätze erhält.

An neuen Erkenntnissen wurden Sätze über Regelflächen, sowie eine Verallgemeinerung des Straubelschen Satzes aufgezeigt.

Die Größe E stellt den Lichtweg zwischen den Punkten $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{a}'$ dar.

Die kollineare Abbildung erfüllt obige Forderung nicht, ist also optisch nicht realisierbar.

O. Mittelstaedt (Leipzig), Über die Messung der Lichtgeschwindigkeit.

Unter den bisher gemessenen Zahlenwerten für die Größe der Lichtgeschwindigkeit bestehen nicht erklärbare Unterschiede. Außerdem sind die Angaben in den einzelnen Zusammenstel-

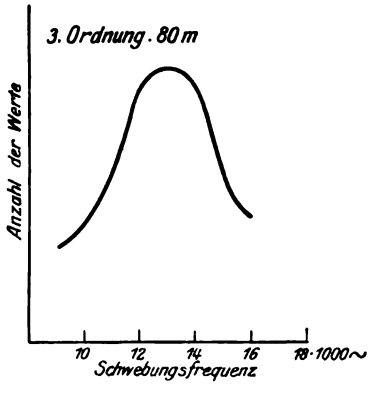


Fig. 1.

Digitized by Google

Tabelle I.

Jahr	Autor	Methode	Medium	Wert der Lichtgeschwindigkeit	Bemerkung
1849	Fizeau	Zahnrad	Luft	315,300	ohne Fehlerangabe
1862	Foucault	Rot. Spiegel	Luft	298,000 ± 500	
1872	Cornu a	Zahnrad	Luft	298,500 ± 300	vorläufig
1874	Cornu b	Zahnrad	Vakuum	**300,400** ± 300	endgültig
		Zahnrad	Vakuum	**299,990** ± 200	nachgerechnet u. diskutiert von Helmert
1878	Michelson a	Rot. Spiegel	Vakuum	300 140 ± 300	vorläufig
1879	Michelson b	Rot. Spiegel	Vakuum	**299,910** ± 50	endgültig
1880	Newcomb a	Rot. Spiegel	Luft	299,627	ohne Fehlerangabe, zweifelhaft
1881	Young u. Forbes	Zahnrad	Vacuum	301,382	durch eine Arbeit Cornus als offensichtlich falsch erwiesen
1881	Newcomb b	Rot. Spiegel	Luft	299.694	zweifelhaft
1881	Newcomb c	Rot. Spiegel	Vakuum	299.810	Mittel aus a), b), d)
1882	Newcomb d	Rot. Spiegel	Vakuum	**299,860** ± 30	als endgültig erklärt
1882	Michelson c	Rot. Spiegel	Vakuum	**299,853** ± 60	endgültig
1900	Perrotin a	Zahnrad	Vakuum	299.900 ± 80	
1900	Perrotin b	Zahnrad	Vakuum	300.032 ± 215	Zwischenwerte aus vorläufigen Veröffentlichungen
1901	Perrotin c	Zahnrad	Vakuum	299,880 ± 50	
1902	Perrotin d	Zahnrad	Vakuum	299 860 ± 80	
1902	Perrotin e	Zahnrad	Vakuum	**299,901** ± 84	endgültiger Wert
1924	Michelson d	Rot. Spiegel	Vakuum	**299,802** ± 30 km	vorläufiger Wert
1926	Michelson e	Rot. Spiegel	Vakuum	**299,796** ± 4 km	wird noch weiter geführt
1928	Karolus-Mittelstaedt	Kerr-Effekt	Vakuum	299,778 ± 20 km	vorläufig

lungen teilweise nicht richtig, worauf zuerst M. E. J. Gheury de Bray[1]) aufmerksam gemacht hat. Aus diesem Grunde erscheint es wünschenswert, im folgenden in engster Anlehnung an eine Tabelle, die Gheury de Bray zusammengestellt hat, einmal alle terrestrisch-optischen Werte der Lichtgeschwindigkeit zusammenzustellen. Die folgenden Werte sind von Gheury de Bray sorgfältig nachgeprüft worden und haben sich auch bei einer Nachprüfung von seiten des Verfassers als richtig herausgestellt.

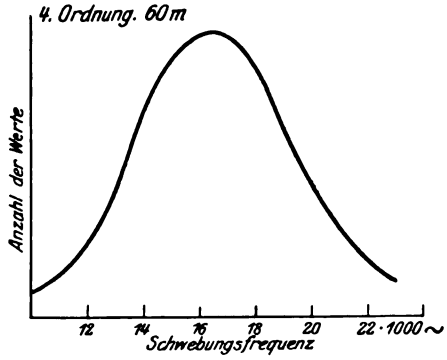


Fig. 2.

Betreffend der Literaturnachweise sei auf die oben erwähnte Veröffentlichung hingewiesen.

1) Gheury de Bray (M. E. J.) Nature **CXX**. 404, 594, 602, 1927.

Diese Resultate sind durchweg Mittelwerte einer größeren Anzahl von Messungen und meist sind einzelne Meßreihen noch mit besonderem Gewicht versehen worden. Aus diesem Grunde schwanken die Resultate ein und derselben Messung, wie dies z. B. am deutlichsten bei dem Wert für Cornus Messung in die Augen fällt. Es gibt einen Wert Cornus und einen Wert

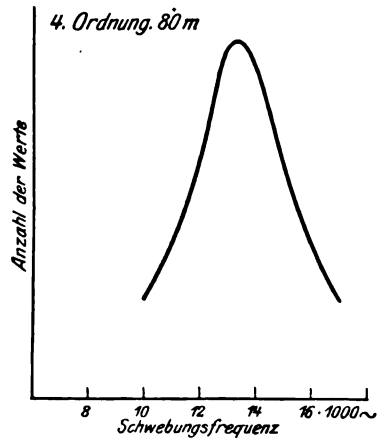


Fig. 3.

Helmerts, den Helmert später aus den Cornuschen Werten neu errechnete. Bei den Werten von Perrotin ist das endgültige Resultat der Messungen der Mittelwert aus über 1600 Messungen. Bei Michelsons letzter Messung ist

Digitized by Google

Tabelle II.

Lichtweg	Ordnung	Frequenzmittel	Anzahl der Messungen	c_{Vak}
I 250,053 m ± 10 mm	3	3596570 per/sec	108	299778 km/sec
II 250,044 m ± 10 mm	4	4795700 per/sec	295	299784 km/sec
III 332,813 m ± 12 mm	4	3603130 per/sec	130	299791 km/sec
IV 332,813 m ± 12 mm	5	4503436 per/sec	117	299761 km/sec
V 332,813 m ± 12 mm	8	7205614 per/sec	125	299760 km/sec

Gesamtergebnis 299778 km/sec ± 20 km/sec.

das Resultat der Mittelwert aus über 1500 Doppelbeobachtungen. Wenn man bedenkt, daß bei Perrotin die extremsten Abweichungen, die vorkommen, ± 25000 km betragen, so darf man die endgültige Angabe auf ± 84 km zum mindesten als gewagt ansehen. Die Veröffentlichung der letzten Michelsonschen Messung gibt nur die Mittelwerte aus je 18 Doppelbeobachtungen an. Innerhalb dieser Mittelwerte kommen größte Abweichungen nur bis zu ± 30 km vor. Über die Einzelbeobachtungen ist das Zahlenmaterial bisher nicht bekannt.

Um einen Überblick über das Zahlenmaterial der von Karolus und vom Verfasser[1]) durchgeführten Messungen zu geben, seien von den in der Tabelle II wiedergegebenen 5 Meßreihen die Fehlerverteilungskurven angeführt:

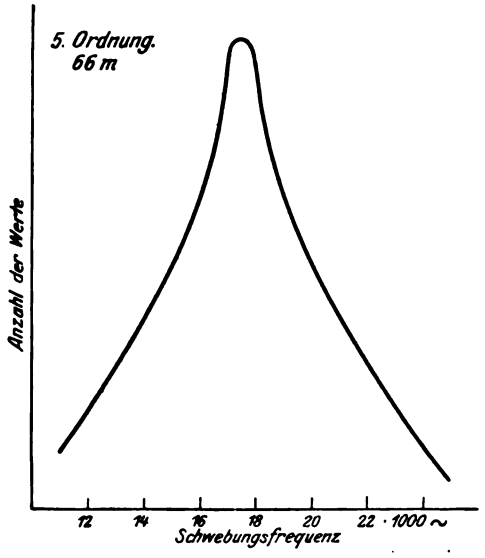


Fig. 4.

Den genauesten Wert ergibt die letzte Fehlerverteilungskurve (8. Ordnung 40 m), weil da die Messung mit der höchsten Ordnung vorgenommen worden ist. Eine Ausrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate ergibt für diese 125 Messungen folgende Resultate:

mittlerer Fehler der einzelnen Messung ± 100 km
mittlerer Fehler des Resultats ± 9 km
wahrscheinlicher Fehler des Resultats ± 6 km
vorkommende größte Abweichung ± 240 km.

Die größte Abweichung der Mittelwerte der verschiedenen Meßreihen beträgt in obiger Tabelle ± 28 km. Die Fehlerangabe des Gesamtresultats von ± 20 km war durch die ungenaue Entfernungsmessung bestimmt.

Gheury de Bray weist an Hand seiner Tabelle auf die merkwürdige Tatsache hin, daß die Größe der Lichtgeschwindigkeit, wenn man sie in Abhängigkeit von dem Zeitpunkt, an dem die Messung vorgenommen wurde betrachtet, scheinbar andauernd abnimmt. Er stellt dies sogar graphisch dar. So merkwürdig diese Tatsache auch ist, so kann man jedoch bei kritischer Ansicht des Zahlenmaterials über diese Frage keinerlei Ent-

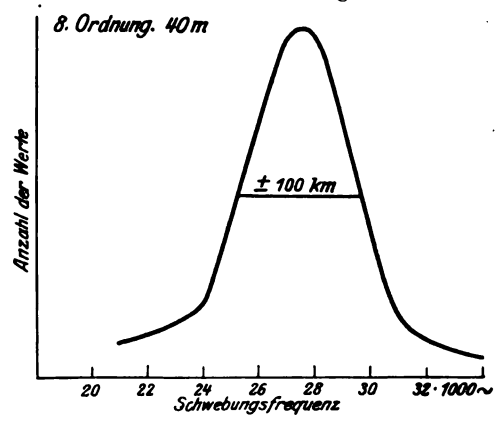


Fig. 5.

scheidung treffen, da die Mittelwerte zweifellos nicht eine derartige Genauigkeit beanspruchen dürfen, daß man eine Abnahme von 3 km pro Jahr für die Lichtgeschwindigkeit daraus ableiten dürfte, besonders da die elektrisch gemessenen Werte eine derartige Abnahme mit der Zeit nicht zeigen.

In der geplanten Fortführung der Messung der Lichtgeschwindigkeit von Karolus und dem Verfasser soll die Ordnung so hoch gewählt werden, daß der Fehler der einzelnen Messung bereits auf ± 10 km herabgedrückt wird, wodurch dann eine endgültige Klarstellung der Frage der Größe der Lichtgeschwindigkeit möglich ist.

(Eingegangen am 5. Februar 1929.)

1) Physik. Zeitschr. **29**, 698—702. 1928. Leipziger Dissertation 1928.

Digitized by Google

G. Joos (Jena), Bemerkungen zur Druckverbreiterung von Spektrallinien.

Von den wenigen Möglichkeiten, Struktur und Lage einer Spektrallinie durch äußere Einwirkung auf die Lichtquelle zu beeinflussen, ist die Druckverbreiterung und die Druckverschiebung bisher theoretisch noch wenig geklärt. Die klassische Lorentzsche Stoßdämpfungstheorie, nach welcher bei jedem gaskinetischen Zusammenstoß die Kohärenz der Wellenzüge abgeschnitten wird, leistet hier mehr als die bisher vorliegenden quantentheoretischen Ansätze. Sie steht insbesondere in Übereinstimmung mit dem von Orthmann[1]) an der Hg-Linie 2536 gesicherten Befund, daß für die Verbreiterung nicht nur die Dichte des störenden Gases, sondern auch die Temperatur des Systems maßgebend ist. Auch die beobachtete Funktion der Abhängigkeit der Verbreiterung von Dichte und Temperatur ist dieselbe wie die der Stoßzahl.

Feinere Einzelheiten der Verbreiterung vermag indes diese sehr summarische Theorie nicht wiederzugeben. So bleibt die von Füchtbauer und Mitarbeiter[2]) gefundene Tatsache unerklärt, daß die Intensitätsverteilung in der verbreiterten Linie von der Art des störenden Gases abhängt, ja daß verschiedene Linien wie Hg 2536 und Na 5890/96 durch dieselben Gase verbreitert, ähnliche Intensitätskurven geben, die für die verschiedenen Gase stark variieren.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen ist ein tieferes Eindringen in den Störungsmechanismus erforderlich. Vom Standpunkt der Atommodelle wird dies in der großen Arbeit von Holtsmark[3]) versucht, deren Grundlage die Annahme eines durch die elektrostatischen Felder der störenden Atome bedingten linearen Starkeffektes ist. In dieser Theorie wird die Verbreiterung temperaturunabhängig, denn die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Feldstärke ist nur durch die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Konfiguration der Nachbaratome bestimmt, nicht aber durch die Schnelligkeit des Wechsels. Diese Theorie dürfte aber trotzdem für Atome mit linearem, großem Starkeffekt den Hauptanteil der Verbreiterung richtig wiedergeben. Indes geben bekanntlich nur solche Atomzustände einen größeren, feldproportionalen Effekt des elektrischen Feldes, bei denen die elektrische Störung der Bahn des Leuchtelektrons durch das Rumpffeld klein ist gegen die Störung durch das äußere Feld. Bei der Mehrzahl der Spektrallinien liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Diese Linien, die meist einen minimalen quadratischen Starkeffekt aufweisen, haben eine gut meßbare Druckverbreiterung, welche durchaus nicht die von der Holtsmarkschen Theorie geforderte Dichteabhängigkeit zeigt.

Vortragender sprach früher[1]) die Vermutung aus, daß für die Verbreiterung dieselben Kräfte maßgebend sind wie für das Zustandekommen der gaskinetischen Raumerfüllung, für welche beim damaligen Stand der Forschung die durch die Umlaufbewegung der Elektronen bedingten Wechselfelder verantwortlich gemacht wurden[2]).

Vom Standpunkt der Quantenmechanik ist es klar, daß man auf dieser Grundlage nicht zum Ziele kommen konnte. Die Quantenmechanik zeigt uns aber den richtigen Weg: An Stelle der durch umlaufende Elektronen bedingten elektrodynamischen Beeinflussung hat die quantenmechanische Wechselwirkungsenergie zu treten, wie sie von Heitler und London[3]) berechnet wurde. Die Form dieser Störungsglieder erfüllt vor allem die Forderung, daß die individuellen Eigenschaften der störenden Moleküle zur Geltung kommen, denn die dort auftretenden Terme enthalten Integrale, in welchen die Eigenfunktionen von störendem und gestörtem Atom gleichmäßig eingehen. Nimmt man die dort für die Störung eines Wasserstoffatoms durch ein anderes Wasserstoffatom gefundenen Beträge als Maß für die Größenordnung der Störung bei andern Atomen, so kommt man wegen des exponentiellen Abklingens der Wechselwirkungsenergie für die bei 1 Atm. vorhandenen Atomabstände zu sehr geringen Frequenzänderungen, welche für die Verbreiterung nicht ausreichen, wohl aber den Hauptanteil an der kleinen Verlagerung des Intensitätsmaximums darstellen dürften. Es ist indes zu beachten, daß für größere Entfernungen die von Heitler und London bei der ersten Näherung vernachlässigte Polarisation nicht mehr außer acht gelassen werden darf, da die dadurch bedingte Störung nicht exponentiell abnimmt. Weiter aber ist ein sehr wichtiger Beitrag zur Verbreiterung durch die Wärmebewegung bedingt. Im Verlauf der Ausstrahlungszeit, die wir von der Größenordnung 10^{-8} sec annehmen, wechselt die Störung ganz erheblich. Es wird ein gedämpfter Wellenzug von zeitlich veränderlicher Frequenz emittiert bzw. absorbiert und die Fourieranalyse dieses Wellenzugs gibt

1) W. Orthmann, Ann. d. Phys. **78**, 601, 1925.
2) Chr. Füchtbauer und G. Joos, Physik. Zeitschr. **23**, 73, 1922; Chr. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923; Chr. Füchtbauer und H. Meier, Physik. Zeitschr. **27**, 853, 1926.
3) J. Holtsmark, Ann. d. Phys. **58**, 577, 1919; ferner P. Debye, Physik. Zeitschr. **20**, 162, 1919.

1) Phys. Zeitschr. **23**, 76, 1922.
2) P. Debye, Physik. Zeitschr. **22**, 302, 1921.
3) W. Heitler und F. London, Zeitschr. f. Phys. **44**, 455, 1927; ferner Y. Sugiura, Zeitschr. f. Phys. **45**, 484, 1927; E. A. Hylleraas, Zeitschr. f. Phys. **51**, 150, 1928 (angeregtes Wasserstoffatom).

Digitized by Google

Nebenfrequenzen, welche nach den bisherigen Rechnungen den Hauptanteil an der Verbreiterung geben. Da mit der Schnelligkeit des Wechsels die Stärke der Nebenfrequenzen zunimmt, erhält man die vom Experiment erwiesene Temperaturabhängigkeit.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die quantenmechanische Störungstheorie qualitativ alles enthält, was zur Erklärung der Beobachtungen der Druckverbreiterung benötigt wird. Eine quantitative Durchführung, die vor längerer Zeit in Angriff genommen wurde, ist nur unter stark vereinfachenden Annahmen rechnerisch zu erzwingen.

Zusatz bei der Korrektur: Inzwischen erschien eine Arbeit von H. Kallmann und F. London (Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 241, 1929) in der das Problem der Stoßverbreiterung in ähnlicher Weise wie hier erörtert wird. Die beiden Autoren gehen aus von der Stoßtheorie und suchen den Zusammenstoß quantenmechanisch zu interpretieren.

B. Schulze (Halle), Die Anregung des sichtbaren „roten" und „blauen" Argonspektrums durch Elektronenstoß.

Es ist zu erwarten, daß die einzelnen Linien des „roten" Argonspektrums bei verschiedenen individuellen Anregungsspannungen unterhalb der einfachen Ionisierungsspannung auftreten. Untersuchungen über die Anregung des „roten" Argonspektrums durch Elektronenstoß von Déjardin sowie Horton und Davies zeigten ein gleichzeitiges Auftreten sämtlicher Linien des Argonspektrums in der Nähe der Ionisierungsspannung des Atoms. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen gelang es durch Wahl geeigneter Versuchsbedingungen, das Bogenspektrum unterhalb der Ionisierungsspannung in sieben Stufen durch Elektronenstoß anzuregen.

Die quantitative Bestimmung der Anregungsspannungen einer Reihe von Linien des „blauen" Argonspektrums führte zu dem Ergebnis, daß die im Blauen und Violetten liegenden untersuchten Linien nicht bereits bei etwa 32 Volt erscheinen, wie dies aus früheren Beobachtungen hervorgeht, sondern erst zwischen 35 und 37 Volt. Außerdem treten noch mehrere lichtschwache Linien zwischen 40 und 42 Volt auf. Die gefundenen Anregungsspannungen stehen im Einklang mit denjenigen Werten, welche sich aus den von de Bruin angegebenen Serientermen berechnen lassen.

G. Hoffmann (Halle), Absorption in angeregten Zuständen.

Es wurde die Absorption des Lichtes im elektrisch angeregten Kadmium, Zink und Thalliumdampf gemessen. Bei Kadmium absorbieren die metastabilen P-Zustände sehr stark, der 2^3P_1-Zustand mäßig. Bei Zink absorbieren alle drei P-Zustände gleich stark, erstens wegen der kleinen Termdifferenz, die eine Überführung des einen Zustandes in den anderen durch Stöße erleichtert, zweitens wegen der unverhältnismäßig großen Lebensdauer des 2^3P_1-Zustandes bei Zink, die ihn zu einem quasi metastabilen macht. Untersucht wurde ferner der Einfluß verschiedener Gase auf die Absorption des angeregten Kadmiumdampfes, die Beobachtungen stehen im Einklang mit dem, was man aus ähnlichen Versuchen bei der Resonanzfluoreszenz festgestellt hat. Im elektrisch angeregten Thalliumdampf wurde eine Absorption des metastabilen $^2P_{1/2}$ Zustands beobachtet.

W. Hanle (Halle), Die optische Anregungsfunktion der Heliumlinien.

Unter der optischen Anregungsfunktion versteht man die Lichtausbeute beim Elektronenstoß in Abhängigkeit von der Voltgeschwindigkeit der stoßenden Elektronen. Das zur Anregung benutzte Rohr besaß eine Äquipotential-Oxydkathode als Elektronenquelle und drei Anodenplatten und war mit Helium von niederem Druck gefüllt. Die von der Kathode ausgehenden Elektronen wurden zunächst durch ein zwischen Kathode und erste Platte angelegtes Feld auf etwa 60 Volt beschleunigt, um genügende Intensitäten zu bekommen und traten teilweise durch ein Loch in der ersten Platte hindurch. Zwischen dieser und der zweiten Platte wurden sie erst auf die gewünschte Spannung gebracht. Ein Teil der Elektronen trat nun durch ein Loch in der zweiten Platte in den feldfreien Beobachtungsraum ein und wurde von einer dritten Platte aufgefangen und gemessen. Der im feldfreien Raum leuchtende Elektronenstrahl wurde auf den Spalt eines Spektrographen abgebildet. Die Intensität der im Sichtbaren gelegenen Heliumlinien wurde in Abhängigkeit von der Voltgeschwindigkeit der Elektronen gemessen, wobei der auf die Auffangplatte gelangende Elektronenstrom konstant gehalten wurde. Es ergaben sich folgende Gesetzmäßigkeiten: 1. Die Anregungsfunktionen aller beobachteten Linien zeigen ein Maximum. 2. Die Form der Anregungsfunktion ist für alle Linien einer Serie die gleiche. 3. Linien verschiedener Serien zeigen verschiedenes Verhalten der Anregungsfunktionen, z. B. hat die

Digitized by Google

Linie 5016, $2\,S - 3\,P$ ein sehr flaches Maximum bei etwa 100 Volt, 4388, $2\,P - 5\,D$ ein etwas steileres Maximum bei etwa 60 Volt, 4438, $2\,P - 5\,S$ ein noch steileres Maximum bei etwa 40 Volt. Die Tripletlinien wurden nicht getrennt beobachtet. 4471, $2\,p - 4\,d$ besitzt ein steiles Maximum bei ca. 35 Volt, 4713, $2\,p - 4\,s$ hat die steilste Anregungsfunktion (Maximum bei 30 Volt).

E. H. L. Meyer (Freiburg), Über den Ramaneffekt bei Wasser. (Nach gemeinsamen Versuchen von E. H. L. Meyer und J. Port.)

Die Untersuchung des Ramaneffektes bei Wasser unter Benutzung einer Hg-Bogenlampe ergibt zwei breite Bänder bei 4690 Å und bei 4250 Å. Diese Bänder zeigen eine Temperaturabhängigkeit in doppelter Hinsicht: Einmal werden sie mit steigender Temperatur schmäler und schärfer begrenzt. Ferner gilt für das gegenseitige Intensitätsverhältnis beider Bänder Folgendes: Bei einer Temperatur von ca. 11° C ist das Band bei 4690 Å kaum zu erkennen, während gleichzeitig das Band bei 4250 Å sehr stark ist. Bei einer Temperatur von 100° C sind die Verhältnisse gerade umgekehrt. Bei 4690 Å haben wir dann ein relativ schmales scharf begrenztes Band, dagegen bei 4250 Å ist ein solches nur noch mit dem Kochschen Mikrophotometer sicher nachzuweisen. Bei den Zwischentemperaturen ist ein Übergang zwischen diesen Extremen beobachtet.

Es muß angenommen werden, daß beide Bänder in der gleichen Linie des eingestrahlten Hg-Lichtes ihren Ursprung haben, denn sonst wäre die Wechselbeziehung der Intensitäten nicht zu verstehen. Diese Primärlinie ist noch nicht ermittelt. Eine entsprechende Untersuchung ist im Gang. Eine Erklärung dieser Erscheinung der Temperaturabhängigkeit der Ramanbänder bei Wasser wird in der Assoziation des Wassers und dessen Neigung zur Bildung größerer Komplexe $(H_2O)_x$ gesucht. Bei der Temperatur von ca. 11° C hat x 1. einen hohen Wert und 2. streut es um einen wahrscheinlichsten Wert in einem breiten Bereich. Dem entspricht eine große Breite und Verwaschenheit der Ramanbänder. Je höher die Temperatur wird, um so definierter und einheitlicher werden die Molekülaggregate nach ihrer Größe, d. h. um so kleiner wird x und um so enger sein Streubereich. Parallel damit müssen auch die Ramanbänder schärfer begrenzt sein, was tatsächlich zutrifft.

Pringsheim[1]) hat in seinen Untersuchungen über den Ramaneffekt gezeigt, daß man bestimmte Linien bestimmten Schwingungen im Molekül zuordnen kann. Aus einer Arbeit von S. Venkateswaran und A. Karl[2]) über den Ramaneffekt in Alkoholen läßt sich ferner schließen, daß wir das Band 4690 Å der *OH*-Schwingung zuordnen müssen. In dieser Arbeit sind nämlich Methyl-, Äthyl-, Amyl- und Allylalkohol und außerdem Wasser untersucht. In allen Fällen haben wir etwa an der gleichen Stelle bei 4690 Å Ramanlinien, bei Wasser gegenüber den Alkoholen darum verschoben, weil das Radikal und somit die Beeinflussung der *OH*-Schwingungen bei H_2O im Vergleich zu den Alkoholen besonders klein ist. Die Ramanlinien sind bei den Alkoholen um so schärfer, je weniger diese assoziieren. Wasser als am stärksten assoziierend, hat auch die breitesten Ramanlinien.

Das Band bei 4250 Å ordnen wir zunächst den Molekülaggregaten selbst zu. Je definierter diese bei steigender Temperatur werden, um so schmaler und schärfer wird auch dies Band. Es verschwindet bei steigender Temperatur mehr und mehr entsprechend der Tatsache, daß auch die Aggregate sich mehr und mehr in Einzelmoleküle auflösen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt. Eine Veröffentlichung der bisher erhaltenen Spektrogramme wird in Bälde in der Physikalischen Zeitschrift erfolgen.

1) P. Pringsheim, Naturw. **16**, 597, 1928.
2) S. Venkateswaran und A. Karl, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **1**, 466, 1928.

O. Meißer (Jena), Die Schallausbreitung in der Atmosphäre bei künstlichen Sprengungen. (Forschungsarbeiten über Sprengungen, unterstützt von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.)

Die Schallausbreitung in der Atmosphäre bei künstlichen Explosionen zeigt die merkwürdige Erscheinung mehrerer Hörbarkeitsgebiete. In einem gewissen Umkreis, der je nach den meteorologischen Verhältnissen nach Form und Größe verschieden ist, kann man den Schall deutlich wahrnehmen. Über eine Entfernung von ca. 50 km hinaus beginnt meistens die „Zone des Schweigens", ein Gebiet, wo die Schallwellen nicht mehr gehört werden. In einer größeren Entfernung von 120—170 km vom Herd, kann man den Schall plötzlich wieder gut wahrnehmen.

Digitized by Google

Die beistehende Fig. 1[1]) gibt die eben geschilderten prinzipiellen Hörbarkeitsbereiche bei einer Sprengung zum Studium der Schallfortpflanzung in Jüterbog recht gut wieder.

Schon frühzeitig[2]) beschäftigte man sich mit der Theorie dieser Erscheinung, um aus dem

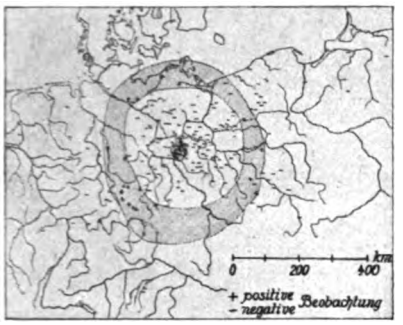


Fig. 1.

Auftreten des „anormalen Schalles" einen Einblick in den Aufbau der uns unzugänglichen Teile der Lufthülle zu erhalten, durch die die Schallwellen ihren Weg genommen haben. Vor mehreren Jahren wurde bei der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft eine „Sprengkommission" gebildet, deren Hauptaufgabe es ist, die Schallausbreitung in der Atmosphäre und die damit zusammenhängenden Probleme gründlich zu bearbeiten. Ich will hier kurz die Grundlagen für die Schallausbreitung zusammenstellen, wie sie für ähnliche Probleme in der Seismik schon länger entwickelt sind[3]), um gleichzeitig die Ausführung und Anordnung der systematischen Beobachtungen besser verständlich machen zu können.

Ähnlich wie in der Optik betrachtet man zunächst die Ausbreitung des Schalles als ein rein geometrisches Problem. Unter der Voraussetzung, daß der Schall stets den akustisch kürzesten Weg einschlägt, gelangt man zu dem bekannten Brechungsgesetz

$$\frac{\sin i_0}{v_0} = \frac{\sin i}{v} \,. \qquad (1)$$

Führt man den „Emergenzwinkel" e (Fig. 2) ein, d. h. den Winkel, den die Strahltangente mit der Horizontalen einschließt (die Erde wird für unsere Untersuchungen als eben angenommen) und setzt man noch voraus, daß die Schallgeschwindigkeit v nur eine Funktion der Höhe y sei, so ist

$$\frac{\cos e_0}{v_0} = \frac{\cos e_y}{v(y)} = \text{const.} \qquad (1')$$

die Gleichung des Schallstrahles, der unter dem Winkel e_0 die Erdoberfläche verläßt. Damit der Strahl wieder zur Erde zurückkehrt, muß im Scheitel S die Geschwindigkeit v_S größer als

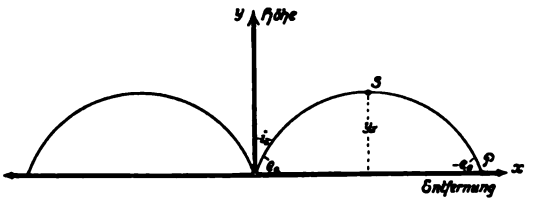


Fig. 2.

diejenige am Erdboden sein. Da im Scheitel $e_y = 0$ ist, ergibt sich aus (1′) die Relation

$$v_S = \frac{v_0}{\cos e_0} \,. \qquad (2)$$

Bezeichnet man mit $\mathfrak{v}$ die scheinbare Oberflächengeschwindigkeit des Strahles, die sich geometrisch leicht zu $\mathfrak{v} = \frac{v_0}{\cos e_0}$ bestimmt, so wird (2)

$$v_S = \frac{v_0}{\cos e_0} = \mathfrak{v} \,. \qquad (2')$$

Die Formel (2) bzw. (2′) gestattet uns, aus Größen, die nur an der Oberfläche der Erde gemessen

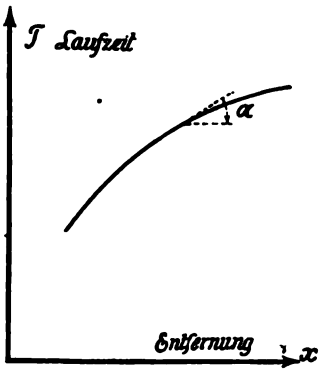


Fig. 3.

sind, sofort die Schallgeschwindigkeit des Strahles in dem höchsten Punkte seiner Bahn zu bestimmen. Die einzige Größe, die noch fehlt, um den Strahlverlauf vollständig zu übersehen, ist seine Scheitelhöhe. Unter der Voraussetzung, daß die Schallgeschwindigkeit mit der Höhe y wächst, läßt sich die Scheitelhöhe über eine Integral-

1) Diese Figur ist entnommen H. Hergesell u. P. Duckert, Sprengungen zu Forschungszwecken. Ergebnisse der vom 1. April 1923 bis zum 30. September 1926 an verschiedenen Orten Deutschlands ausgeführten Versuche. Wiss. Abhdlg. des Preuß. Aeronaut. Obs. Lindenberg XVI, B, 1927.

2) Umfassende Literaturangaben bei Hergesell u. Duckert a. a. O.

3) Vgl. O. Meißer, Beiträge zu einer experimentellen Seismik. Veröffentl. d. Reichsanstalt f. Erdbebenforschung, Jena, Heft 9, 21, 1929.

Digitized by Google

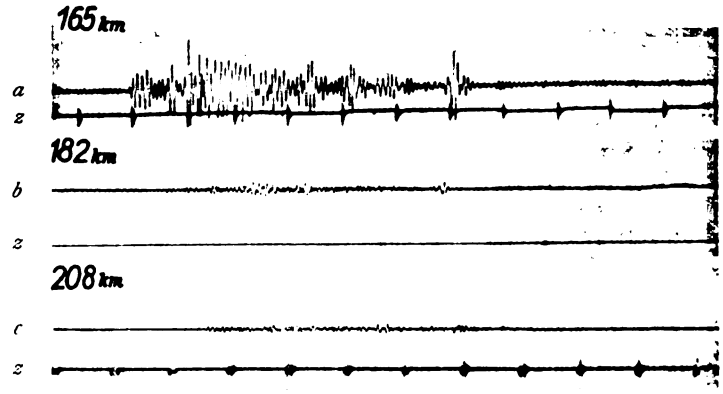


Fig. 4. Größe 1 : 2,5.

a 165
b Normaler Schall registriert in 182 km Entfernung
c 208
z Drahtlos übertragene Uhrsignale, Markenabstand 2,0 sec.

gleichung vom Abelschen Typ zu

$$y_S = \frac{1}{\pi}\int_0^{x_P} \ln\{p + \sqrt{p^2 - 1}\}\, dx \qquad (3)$$

finden, wobei $p = \frac{v_P}{v_x}$. Da in der Troposphäre (0—11 km Höhe) die Schallgeschwindigkeit infolge des Temperaturgefälles abnimmt, muß man diesen Teil der Bahn gesondert berechnen[1]). Die scheinbare Oberflächengeschwindigkeit v ermittelt man (Fig. 3) aus einer Laufzeitkurve, einem Diagramm, in dem zu den entsprechenden Entfernungen als Abszissen die zugehörigen Laufzeiten entsprechender Einsätze des Schalles als Ordinaten aufgetragen sind. Die reziproke Tangente an diese Kurve ergibt

$$v = \frac{dx}{dT} = \operatorname{ctg}\alpha = \frac{v_0}{\cos e_0}. \qquad (4)$$

Für einwandfreie Untersuchungen sind Laufzeitkurven von Einzelsprengungen, deren Beobachtungsstationen auch in demselben Azimute liegen, einer sogenannten mittleren Laufzeitkurve aus verschiedenem Beobachtungsmaterial bei weitem vorzuziehen. Vorstehende theoretische Betrachtung bildet die Grundlage für das Beobachtungsverfahren, das die Aufnahme von Laufzeitkurven bezweckt.

Die alte Methode, die nur auf Hörbeobachtungen angewiesen war und auf die Feststellung der zeitlichen Ankunft der Schallwellen keinen allzu großen Wert legte, benutzte den äußeren Rand der Zone des Schweigens, um aus der Entfernung dieser Grenzstrahlen in grober Näherung die Scheitelhöhe des Schalles zu bestimmen. Dieses Verfahren ist von der „Sprengkommission" durch Registrierbeobachtungen ersetzt worden, wobei sich auch herausstellte, daß ein beträchtlicher Teil der Schallwellen wegen seiner niedrigen Periode ($T \sim 0{,}2$ sec) unhörbar ist. Um eine „homogene" Laufzeitkurve zu gewinnen, müssen die Instrumente auf Profillinien, die durch den Sprengherd gehen, aufgestellt werden.

Die für diese Untersuchungen benutzten Registrierapparate, der „Undograph" nach W. Kühl, Potsdam und Membranapparate nach E. Wiechert (†), Göttingen, besitzen ein Empfangssystem, das im Prinzip eine Rayleighsche Kolbenmembran darstellt[1]) und dessen Bewegung in erster Annäherung die Druckschwankungen der Luft wiedergibt. Die Aufzeichnung der Kurven erfolgt photographisch. Neben der Aufstellung der Instrumente ist zur Erzielung einer genauen Laufzeitkurve ein weiteres wichtiges Moment, daß die registrierten Kurven einwandfreie Zeitmarken erhalten. Zu diesem Zwecke werden neben den Druckschwankungen (Fig. 4a, b, c) die drahtlosen Zeichen (*z*) einer Uhr[2]) von allen Stationen automatisch mit aufgezeichnet. In Fig. 4 sind die Registrierungen einer Sprengung in Jüterbog am 19. Dez. 1928 wiedergegeben, die in verschiedenen Entfer-

1) Durchgeführt ist eine solche Berechnung näherungsweise bei B. Gutenberg, die Schallgeschwindigkeit in den untersten Schichten der Atmosphäre. Zeitschr. f. Geophysik. **2**, 101—106, 1926.

1) O. Meißer, I. Die theoretischen Grundlagen der Schallregistrierapparate z. Z. nur als Manuskript gedruckt. Reichsanstalt für Erdbebenforschung. 1929. Die reproduzierten Kurven sind mit Kühlschen Undographen aufgenommen.

2) Dank der Unterstützung des Reichswehrministeriums ist es möglich, über den Sender der festen Heeresfunkstelle in Weimar während der Beobachtungszeit auf Welle $\lambda = 1084$ m für alle Stationen ausreichend empfangsstarke Zeitmarken zu senden.

Digitized by Google

nungen in Thüringen aufgenommen wurden. Die Filme geben die Schallwellen wieder, die nur in den untersten Schichten der Atmosphäre (bis 15 km) gelaufen sind. Das Auftreten verschiedener Einsatzgruppen rührt von der Schichtung der Lufthülle an diesem Tage her. Auffallend bei allen drei Stationen[1]) ist die letzte Einsatzgruppe, die einer Überschlagsrechnung nach eine Höhe von ca. 15 km erreicht hat. Bildet man sich aus allen Profilstationen der Linie

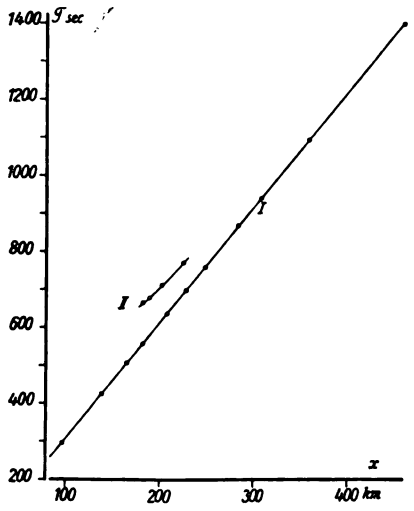


Fig. 5.

Jüterbog-Stuttgart die Laufzeitkurve für die ersten Einsätze, so erhält man Kurve I in Fig. 5 oder in Tabellenform:

x km	T sec	x km	T sec	x km	T sec
97	295	208	637	307	940
139	427	228	698	358	1049
165	506	248	759	458	1400
182	558	283	868	—	—

Die Laufzeitkurve zeigt uns deutlich, daß man es mit normalem Schall zu tun hat, der nur in der Troposphäre gelaufen ist. Infolge besonders eigenartiger meteorologischer Verhältnisse — an anderer Stelle wird später auf die genauere Auswertung dieser Messungen eingegangen werden — hat sich der direkte Schall auf dem obigen Profil bis über 400 km Entfernung einwandfrei registrieren lassen. Die verschiedenen Gruppen des Schallbildes lassen die Schichtung der untersten Lufthülle berechnen, die mit den beobachteten meteorologischen Daten in großen Zügen übereinstimmen.

Theoretisch weit interessanter und für die wissenschaftliche Forschung wertvoller sind die Schalleinsätze, die bedeutend später als der normale Schall ankommen und eine dementsprechend geringere mittlere Oberflächengeschwindigkeit (Herd-Beobachtungsstation berechnet) besitzen, die je nach der Witterung und der Entfernung zwischen 240 m/sec—305 m/sec schwanken kann. In Fig. 5 sind als Kurve II die Laufzeiten für den anormalen Schall eingetragen, wie sie im Sommer 1927 bei verschiedenen Sprengungen auf demselben Profil wie oben gewonnen wurden. Die Schallbilder sehen denen in Fig. 5 prinzipiell ähnlich, es treten ebenfalls meistens mehrere Einzelgruppen auf, die auf eine entsprechende Schichtung schließen lassen. Fig. 6 zeigt die Kurve[2]) eines anormalen Schallbides aus 200 km Entfernung. Die Frequenz liegt in der Hauptsache bei $n = 5$ Hertz, es treten jedoch auch höhere Wellen mit $n < 200$ Hertz auf. Das Schallbild ist sehr stark von der Wetterlage abhängig und verändert sich schon auffallend in kurzen Zeitabständen, wie ein Beispiel in Fig. 7 gut zeigt. Die Sprengungen fanden am 17. Juni 1927 in Jüterbog zu folgenden abgerundeten Tageszeiten statt: $a = 18$ Uhr, $b = 19$ Uhr, $c = 25$ Uhr. An den Kurvenbildern läßt sich deutlich das Zusammenrücken mehrerer akustischer Grenzflächen in der Nacht sehen. Die Geschwindigkeit des anormalen Schalles im Scheitel lag im Sommer bei

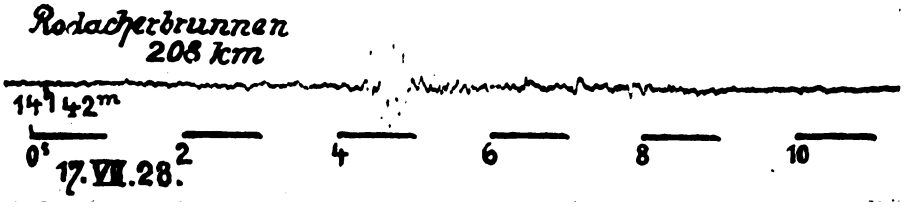


Fig. 6. Größe 1 : 1.

1) Die Filme wurden registriert:
a) von Herrn Astronom Gängler (Sternwarte, Wolfersdorf),
b) von Herrn cand. phys. Michels (Physik. Anstalt, Jena),
c) von Herrn Dr. Martin (Reichsanst. f. Erdbebenf., Jena).

2) Der Film wurde rgistriert von Herrn Mech.-M. Bressem (Reichsanst. f. Erdbebenf., Jena).

Digitized by Google

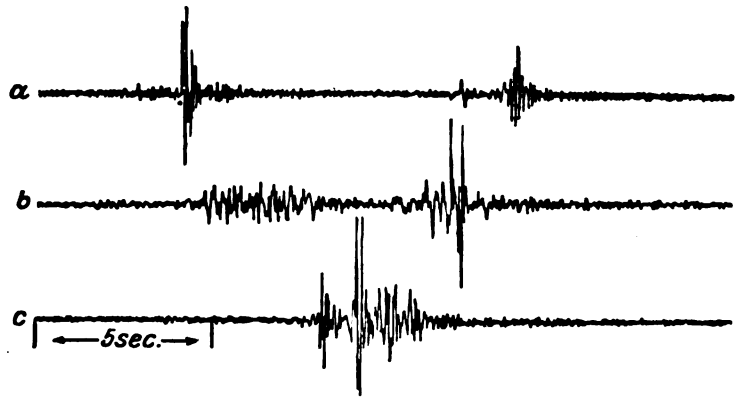


Fig. 7. Größe 1 : 2.
Anormaler Schall registriert in 200 km Entfernung am
17. VI. 27 um *a* 18 Uhr
b 19 Uhr
c 25 Uhr.

den Messungen für Kurve II (Fig. 5) bei etwa 360 m/sec ($v_0 = 343$ m/sec)[1]. Eine Überschlagsrechnung ergibt für die Höhe eines Schallstrahles nach Kurve II ungefähr 39—40 km. Die größte Höhe, die man sich als obere Grenze errechnen kann, ist < 50 km, während die untere Grenze > 30 km ist. Wenn bis jetzt auch noch keine einwandfreie homogene Laufzeitkurve für den anormalen Schall von einer einzigen Sprengung herangezogen werden kann, so sind die Höhenangaben nach Kurve II in recht guter Übereinstimmung mit dem Material anderer Autoren Angenheister, Wiechert[2]). Als experimentell gesichert kann man die mittlere Scheitelgeschwindigkeit des anormalen Schalles von 350—360 m/sec bei einer mittleren Scheitelhöhe von 39—40 km betrachten.

Was für eine physikalische Bedeutung haben diese Zahlen? Nach der klassischen Theorie ist die Schallgeschwindigkeit v bei sehr kleinen Druckamplituden

$$v = \sqrt{\frac{c_p}{c_v} \cdot R \cdot T} + \text{Windkomponente}, \quad (5)$$

wobei c_p und c_v die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen, T die absolute Temperatur und R die individuelle Gaskonstante bedeuten. Die Gültigkeit von (5) kann man bei den vorkommenden Schallamplituden bei einer Scheitelhöhe von 40 km noch unbedenklich annehmen. Obwohl man keinen sehr plausiblen Grund für eine Temperatur von $+ 35^0$ C in 40 km Höhe aufzuweisen hat, haben doch verschiedene Autoren die auffallend hohe Schallgeschwindigkeit einer entsprechenden Temperaturerhöhung zugeschrieben. Meines Erachtens ist es recht wenig wahrscheinlich, daß allein auf einer Höhe von einigen 10 km eine Inversion von -55^0 C auf $+35^0$ C stattfinden kann. Somit bleiben für eine Diskussion noch die beiden anderen Faktoren R und der Wind übrig. Nach von dem Borne[1]) rührt die Erhöhung der Schallgeschwindigkeit durch R von einem größeren Wasserstoffgehalt der Luft her. Für unsere Schallgeschwindigkeiten würde eine Beimengung von 25 Proz. Wasserstoff genügen. Nun darf aber ein so hoher Wasserstoffgehalt unserer Atmosphäre nach den Werten an der Erdoberfläche berechnet, erst in Höhen über 60 km auftreten, während man für 40 km höchstens mit einem Gehalt von 1 Proz. rechnen kann. Da nun nach unseren Beobachtungen eine größere Höhe des anormalen Schalles ziemlich unwahrscheinlich ist, muß man auch diese Theorie, die recht bestechend ist, wegen ihrer zu großen quantitativen Unstimmigkeiten ablehnen. Es bleibt somit nur noch eine entsprechende Windkomponente übrig, die durch manche Versuche bisher auch wahrscheinlich gemacht wird. Zur Entscheidung für die letztere Ansicht bietet sich ein experimenteller Weg, der bereits von Wiechert[2]) versuchsweise zum Teil einmal begangen worden ist: Wird die Beobachtung des anormalen Schalles an Punkten vorgenommen, die in Kreuzform zu der Schallquelle als Mittelpunkt liegen, so kann man direkt aus den Differenzen der Ankunftszeiten des Schalles an den ent-

1) O. Meißer, Der Einfallswinkel des anormalen Luftschalles. Zeitschr. f. Geophysik **3**, 285—292, 1927.
2) Literatur s. nebenstehende Anmerkung 2.

1) von dem Borne, Über die Schallverbreitung bei Explosionskatastrophen. Diese Zeitschr. **11**, 483—488, 1910.
2) E. Wiechert, Nachr. d. Gesellsch. d. Wiss. Göttingen, Bemerkungen über die anormale Schallausbreitung in der Luft. 2. Mittlg. 93—103, 1926.

Digitized by Google

sprechenden Stationen den Windeinfluß seiner Größe und Richtung nach bestimmen. Da aus dem bisher vorliegenden Material diese Angaben mit aller Bestimmtheit nicht zu ziehen sind, wird beabsichtigt, die weiteren experimentellen Beobachtungen in Form von Kreuzsprengungen vorzunehmen. Man kann dann so eindeutig auf experimentellem Wege den Windeinfluß messen, der nach dem bisherigen Stand der Ergebnisse bei einer Scheitelhöhe von 40 km wohl der Hauptgrund für die Umkehr der Schallstrahlen sein dürfte.

Jena, Reichsanstalt für Erdbebenforschung.

BESPRECHUNGEN.

W. Block, Messen und Wägen. Ein Lehr- und Handbuch, insbesondere für Chemiker. Mit einer Einleitung: Die historische Entwicklung der Meßkunde und des Maß- und Gewichtswesens von F. Plato. Gr. 8°. VIII u. 339 S. Mit 109 Abb. im Text. Leipzig, Otto Spamer. 1928. Geh. RM. 25.—, geb. RM. 28.—.

Das klassische Handbuch für physikalische Messungen wird immer der „große Kohlrausch" bleiben. Es ist aber dem Verf. darin beizustimmen, daß er ein gewisses Maß von Kenntnissen erfordert, die man bei Nicht-Physikern nicht immer wird voraussetzen dürfen. So wird auch besonders für Chemiker eine etwas breitere Darstellung häufig erwünscht sein. Diese versucht der Verf. in dem vorliegenden Werk zu geben, das er als Lehr- und Handbuch bezeichnet, das seinem ganzen Charakter nach aber wohl als reines Lehrbuch anzusprechen ist.

Vorangestellt ist ihm ein Abschnitt über die historische Entwicklung der Meßkunde und des Maß- und Gewichtswesens von F. Plato, der ursprünglich die gesamte Bearbeitung übernommen hatte, aber später davon zurücktrat. Jener Abschnitt bringt eine große Menge interessanten Materials, ist aber für den vorliegenden Zweck doch wohl etwas zu ausführlich gehalten.

Es schließen sich an zwei Abschnitte: Allgemeines über Messungen und ihre Ausführungen und Maßsysteme und allgemeine physikalische Konstanten, von denen namentlich der erste allen Benutzern zur eingehenden Beachtung empfohlen sei. Die übrigen Abschnitte behandeln dann die Messungen von Zeiten, Winkeln, Längen, Flächen, Räumen, Massen, Dichten, Drucken, der Feuchtigkeit, der Temperatur, von Wärmemengen, Lichtstärken, Optische und Elektrische Messungen. Den Beschluß bildet ein Literaturverzeichnis.

Entsprechend ihrer für den Chemiker überwiegenden Bedeutung sind namentlich die Messungen von Räumen, Massen, Dichten und Temperaturen besonders eingehend und sorgfältig behandelt. Hier konnte der Verf. auch umfangreiche eigene Erfahrungen und Arbeiten verwerten. Zahlreiche eingegliederte Zahlentafeln machen diese Abschnitte besonders wertvoll.

Die anderen Abschnitte sind zum Teil etwas sehr kurz gehalten, so z. B. die Messung von Zeiten. Bei den Längenmessungen vermißt man einen Hinweis auf die verschiedenen Instrumentenfehler, auf die Normung mehrerer Meßgeräte durch den Deutschen Normenausschuß (DNA), aus denen der Benutzer wertvolle Angaben über die zu erwartende Genauigkeit hätte entnehmen können, und auf die durch den Bau der Instrumente bedingten Fehler (Kippungsfehler erster und zweiter Ordnung). Bei den Temperaturmessungen hätten die thermoelektrischen wohl noch etwas ausführlicher behandelt werden können. Bei den elektrischen Messungen fehlen die für den Chemiker so wichtigen Bestimmungen der Dielektrizitätskonstante und vielleicht auch die radioaktiven Messungen, die aber wohl vom Verf. absichtlich unberücksichtigt geblieben sind. Überhaupt soll ja sein Werk den Chemiker nur soweit in die Meßtechnik einführen, daß er befähigt ist, sich in Sonderfragen Rat aus Spezialwerken zu holen.

Eine kleine Einzelheit darf wohl noch erwähnt werden: die Messung von Rachenlehren durch Endmaße (Abb. auf S. 34) entspricht nicht der vom DNA getroffenen Festsetzung über das Maß der Rachenlehre.

Diese kleinen Ausstellungen sollen indessen nur Hinweise auf Wünsche und Verbesserungen für eine spätere Auflage sein. In seinen (oben angegebenen) Hauptteilen stellt das Werk eine ausgezeichnete Behandlung des Stoffes dar und wird nicht nur dem Chemiker, sondern auch manchem jungen Physiker bei seinen meßtechnischen Arbeiten von großem Nutzen sein. Berndt.

Tagesereignisse.

Die diesjährige Hauptversammlung der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen EV., findet vom 22. bis 24. Mai 1929 in Breslau statt.

Es werden eine Reihe wissenschaftlich-technischer Vorträge gehalten, unter anderem: Dr. W. Groothoff, Bonn, „Moderne Herstellungsverfahren für feuerfeste Baustoffe"; Dr.-Ing. Fr. Kranz, Dessau, „Betriebsüberwachung durch Heizwertkontrolle";

Digitized by Google

Dr. Zimmermann, Mannheim, „Prodorit"; Prof. Dr.-Ing. C. Heinel, Breslau, „Die Begegnung des Chemikers und des Maschineningenieurs im Apparatebau an Hand von Beispielen"; Dir. O. Neuss, Charlottenburg, „Atemschutz in chemischen Betrieben".

Anmeldungen nimmt die Hauptgeschäftsstelle der Dechema, Seelze bei Hannover, entgegen.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Riga Dr. M. Straumanis für Chemie, an der Universität Freiburg i. B. Dr. A. Bühl für Physik, an der Universität Berlin Dr. Ernst Bergmann für Chemie und Dr. Kurt Wohl für physikalische Chemie.

Ernannt: Der ord. Professor an der Universität Rostock Dr. Friedrich Hund zum ord. Professor der mathematischen Physik an der Universität Leipzig.

Vom Lehramt zurück: Der ord. Professor der anorganischen und Kolloidchemie an der Universität Göttingen Dr. Richard Zsigmondy.

Gestorben: Der a. o. Professor für Chemie und Photographie an der Universität Bonn Dr. Conrad Laar, der ord. Professor der Chemie an der Universität Greifswald Dr. Theodor Posner, der Dozent für chemische Technologie der Faserstoffe an der Technischen Hochschule Moskau Professor Peter P. Petrow.

Angebote.

Physiker
gesucht
Selbstgeschriebene Meldungen mit Zeugnis-Abschriften, Lebenslauf und Gehaltsansprüchen unter **J. C. 12400** befördert
Rudolf Mosse, Berlin SW 100

Physiker
mit abgeschlossenem Studium und Praxis in
Elektrotechnik, Gastechnik und Metallographie
für Forschungslaboratorium auf dem
Autogengebiet
gesucht. Angebote mit Lebenslauf, Zeugnisabschriften, Lichtbild und Gehaltsansprüchen sind zu richten unter **V. 4008** an **„Iha" Annoncen-Expedition, Berlin W 9.**

Jüngerer PHYSIKER
ungarischer Staatsbürger, für industriellen Betrieb zu baldigem Eintritt gesucht.
Offerten mit Lebenslauf und Gehaltsansprüchen unter **S. H. 14** an den Verlag dieser Zeitschrift.

Promovierter Physiker,
möglichst lange Zeit Assistent an Technischer Hochschule oder Universität, für Wärme-physikalische Forschungs- und Betriebsarbeiten von großem Werk gesucht.
Angebote mit ausführlichem Lebenslauf u. Bildungsgang, Zeugnisabschriften, Bild, Gehaltsansprüchen und bestimmtem Eintrittstermin unter **Z. 3908** an **„IHA" Annoncen-Expedition, Berlin W 9** erbeten.

Wir suchen zu möglichst baldigem Eintritt
Physiker
mit abgeschlossen. Universitätsausbildung für Laboratoriumstätigkeit. Arbeitsgebiet: Gasentladungen, Vakuumtechnik oder Hochfrequenztechnik. Nebenfach: Mathematik oder anorganische Chemie.
Handschriftliche Gesuche mit Lebenslauf, Zeugnisabschriften, Gehaltsansprüchen und Lichtbild sind zu richten unter Kennwort „Vafre" an die
SIEMENS-
Angestellten-Vermittlungsstelle
Berlin-Siemensstadt / Hauptverwaltungsgebäude

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig

Digitized by Google

MAY 2 1929

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 13.70 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 11.20, im Ausland $ 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Reichsmark —.35, Beilagen mit Reichsmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 7. Ausgegeben am 1. April 1929. Nr. 779. Printed in Germany. 30. Jahrgang.

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

L. Nordheim, Die Theorie der Elektronenemission der Metalle. S. 177—196.

Originalmitteilungen:

F. Maske, Beitrag zur Herstellung konstanter Schwingungsfrequenzen eines Röhrengenerators. S. 197—201.

H. Lorenz, Der laminare Bewegungswiderstand. S. 201—203.

M. A. Lewitsky und M. A. Lukomsky, Das Thermoelement *Te|Bi* und seine praktischen Anwendungen. S. 203—205.

Vorträge von der Tagung des Gauvereins Sachsen-Thüringen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Leipzig am 19. und 20. Januar 1929:

H. Teichmann, Über die Höchstgeschwindigkeit lichtelektrischer Elektronen im selektiven Empfindlichkeitsbereich des Kaliums. S. 206.

L. Bergmann und W. Düring, Experimentelle Untersuchungen der Veränderung der Dielektrizitätskonstante eines verdünnten Gases durch Elektronen. S. 206.

H. Senftleben und Ottilie Richemeier, Experimentelle Untersuchungen über den Reaktionsverlauf bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen. S. 206—207.

K. Schuster und E. Waetzmann, Über den Nachhall in geschlossenen Räumen. S. 207.

Besprechungen:

W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik. S. 207.

W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen. S. 207.

Tagesereignisse. S. 208.

Personalien. S. 208.

Angebote. S. 208.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Digitized by Google

Überragend

sind unsere überall bekannten

aschefreien Filter Nr. 589 und 590.

Mit unseren

Rundfiltern
Faltenfiltern
Extraktionshülsen
Filtrierpapieren in Bogen

bilden sie unentbehrliche Hilfsmittel für jedes Laboratorium.

Unsere Preisliste, ein Wegweiser für jeden Interessenten, versenden wir kostenfrei.

Carl Schleicher & Schüll
DÜREN, Rheinland

Wissenschaftliche Optik

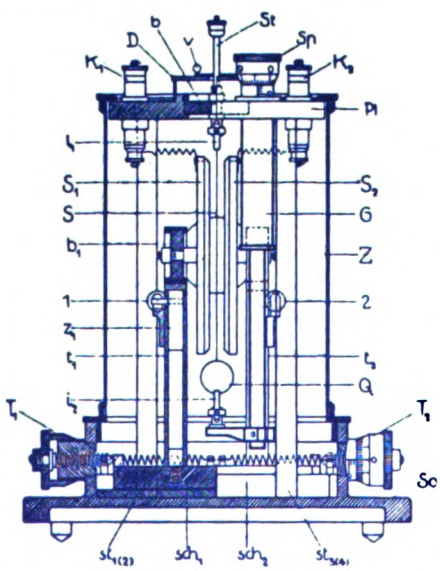
aus

Kalkspat
Quarz
Flußspat
Gips u. Glimmer
Steinsalz
Glas

B. Halle Nachfl.
Optische Werkstätten
Berlin-Steglitz

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923. Seite 166—170

Katalog 30, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 7 | 1. April 1929 | 30. Jahrgang

Redaktionsschluß für Nr. 9 am 15. April 1929.

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:
L. Nordheim, Die Theorie der Elektronenemission der Metalle. S. 177.
Originalmitteilungen:
F. Maske, Beitrag zur Herstellung konstanter Schwingungsfrequenzen eines Röhrengenerators. S. 197.
H. Lorenz, Der laminare Bewegungswiderstand. S. 201.
M. A. Lewitsky und M. A. Lukomsky, Das Thermoelement *Te/Bi* und seine praktischen Anwendungen. S. 203.
Vorträge von der Tagung des Gauvereins Sachsen-Thüringen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Leipzig am 19. und 20. Januar 1929.
H. Teichmann, Über die Höchstgeschwindigkeit lichtelektrischer Elektronen im selektiven Empfindlichkeitsbereich des Kaliums. S. 206.
L. Bergmann u. W. Düring, Experimentelle Untersuchungen der Veränderung der Dielektrizitätskonstante eines verdünnten Gases durch Elektronen. S. 206.
H. Senftleben u. Ottilie Richemeier, Experimentelle Untersuchungen über den Reaktionsverlauf bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen. S. 206.
K. Schuster u. E. Waetzmann, Über den Nachhall in geschlossenen Räumen. S. 207.
Besprechungen:
W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik. S. 207.
W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen. S. 207.
Tagesereignisse. S. 208.
Personalien. S. 208.
Angebote. S. 208.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die Theorie der Elektronenemission der Metalle.

Von Lothar Nordheim.

Inhalt.

Einleitung.
I. Abschnitt: Die theoretischen Grundlagen.
§ 1. Der Zustand der Elektronen in den Metallen.
§ 2. Das Verteilungsgesetz der die Oberfläche treffenden Elektronen.
§ 3. Die Theorie des Reflexionskoeffizienten.
II. Abschnitt: Die Deutung der Emissionsvorgänge.
§ 4. Die Glühelektronenemission reiner Oberflächen.
§ 5. Die Wirkung elektrischer Felder; kalte Emission.
§ 6. Der Photoeffekt.
§ 7. Der Einfluß von Oberflächenschichten.
Schlußbemerkungen.
Literaturverzeichnis.

Einleitung.

Durch die Arbeiten von Pauli (1), Sommerfeld (2) und anderen ist die Theorie der Metallelektronen in der letzten Zeit weitgehend entwickelt worden. Neben vielen sonstigen Erfolgen ist insbesondere das Gebiet der Elektronenemission bereits zu einem gewissen Abschluß gelangt. Wie in diesem Bericht zu zeigen versucht werden soll, lassen sich alle hierher gehörigen Phänomene zum mindesten qualitativ, großenteils aber auch schon quantitativ beherrschen. Eine genaue Diskussion von ihnen erscheint um so wichtiger, als man das Gelingen der Erklärung der Emissionsvorgänge als einen direkten Beweis für die Richtigkeit der zugrunde liegenden Vorstellungen über die Natur der Metalle ansehen kann. Insbesondere erscheint das Fermi-Diracsche Verteilungsgesetz und damit auch die Nullpunktsenergie des Elektronengases als einwandfrei erwiesen. Es sollen dementsprechend diejenigen Dinge besonders besprochen werden, die einen Aufschluß über das Verteilungsgesetz zu geben versprechen.

Um die Metalle zur Emission von Elektronen zu veranlassen, muß, da sie ja unter normalen Umständen stabil sind, ein äußerer physikalischer Eingriff an ihnen vorgenommen werden. Die zu erklärenden Effekte lassen sich nach diesen Eingriffsmöglichkeiten gruppieren, und zwar haben wir als solche:

1. die Temperatur, d. h. die Glühelektronenemission;
2. elektrische Felder, d. h. die kalte Entladung;
3. elektrische Wellen, d. h. den Photoeffekt.

Diese Einflüsse können natürlich auch kombiniert wirken. Ferner werden alle Effekte bekanntlich

Digitized by Google

sehr stark beeinflußt durch Veränderungen der Oberfläche, z. B. durch monomolekulare Schichten, und es ist auch diesen Rechnung zu tragen.

Damit sind aber, wenn wir von Korpuskularstrahlen absehen, alle Möglichkeiten erschöpft, und unser Anspruch der vollständigen Beschreibung findet seine Rechtfertigung darin, daß eben die genannten Effekte sämtlich behandelt werden können.

Die Theorie zerfällt nun in zwei Teile, nämlich erstens die Berechnung des Verteilungsgesetzes der auf die Oberfläche der Metalle von innen auftreffenden Elektronen nach der Quantenstatistik, und zweitens die Berechnung des Transmissionskoeffizienten für den Durchtritt durch die Oberfläche, der von den speziellen Bedingungen abhängt und aus der Quantenmechanik gewonnen werden kann.

Ist also $N(W)$ die Zahl der mit der Energie W der Normalkomponente der Geschwindigkeit (es wird sich herausstellen, daß nur diese maßgebend ist) in der Zeiteinheit die Flächeneinheit der Oberfläche treffenden Elektronen, und $D(W)$ ihr Transmissionskoeffizient, d. h. die Wahrscheinlichkeit, daß ein solches Elektron durchgelassen wird, so ist die Dichte des Emissionsstromes offenbar

$$i = e\int_0^\infty N(W)\, D(W)\, dW, \qquad (1)$$

wenn e die Elementarladung ist.

Wir werden nun in Abschnitt I zunächst die allgemeinen Gesetze der Verteilung und der Transmission entwickeln, und sie dann in Abschnitt II auf die genannten Effekte anwenden.

I. Abschnitt.

Die theoretischen Grundlagen.

§ 1. Der Zustand der Elektronen in den Metallen [1], [2].

Zunächst müssen wir die Grundvorstellungen der jetzigen Theorie der Metallelektronen rekapitulieren, ohne sie natürlich an dieser Stelle genauer begründen zu können. Nach ihr ist einer großen Zahl von Elektronen, nämlich 1 oder 2 usw. pro Atom, je nach der Natur des betrachteten Metalles, ein höherer Grad von Freiheit zuzuschreiben als den gewöhnlichen gebundenen Elektronen. Jedem dieser Elektronen läßt sich nun ein ganz bestimmter Translationsimpuls zuordnen, trotzdem sie dem starken, räumlich periodischen Kraftfeld des Metallionengitters unterworfen sind. Dies ist unter allgemeinsten Voraussetzungen von Bloch [3] bewiesen worden. Ein Elektron bewegt sich solange „frei", bis es durch eine Störung im Gitter, die entweder durch die Wärmebewegung oder durch fremde Beimischungen verursacht sein kann, zu einem Sprung in eine andere Bahn veranlaßt wird. Für unsere Zwecke können wir jedoch von diesen Streuprozessen absehen, und die Elektronen als ganz frei behandeln, da die freien Weglängen, wie sich aus der Theorie der Leitfähigkeit ergibt (vgl. z. B. Sommerfeld l. c. [2]) sehr groß, nämlich von der Ordnung einiger 100 Atomabstände werden. Die gegenwärtige Theorie berührt sich hier mit den Vorstellungen von Bridgman [4], der solche Weglängen schon lange zur Erklärung seiner experimentellen Resultate gefordert hatte.

In einem endlich ausgedehnten Raumstück gibt es ferner nur eine endliche Zahl von diskreten Quantenzuständen, und da es sich um Elektronen handelt, ist für diese das Paulische Prinzip anzuwenden, das besagt, daß jeder stationäre Zustand nicht von mehr als G Elektronen besetzt werden darf. G ist dabei das statistische Gewicht eines Quantenzustandes, und zwar gleich zwei für Translationszustände von Elektronen infolge der zwei möglichen Spin-Orientierungen.

Das Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten ergibt sich aus den genannten Voraussetzungen zu (siehe z. B. Sommerfeld l. c. [2])

$$f(\xi,\eta,\zeta)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = \frac{2m^3}{h^3} \frac{d\xi\, d\eta\, d\zeta}{e^{\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)/kT+\alpha}+1}, \qquad (2)$$

wenn ξ, η, ζ die Geschwindigkeitskomponenten in der x bzw. y, z-Richtung sind. m ist die Elektronenmasse, h die Plancksche Konstante. Die Größe α ist ferner festgelegt durch die Bedingung, daß das Integral über alle Zustände

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int\int f(\xi,\eta,\zeta)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = n, \qquad (3)$$

die Gesamtzahl n der Elektronen in der Volumeneinheit liefern muß.

Man erhält die Formel (2), indem man die Zahl

$$Z(\xi,\eta,\zeta)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = \frac{Vm^3}{h^3}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta \qquad (4)$$

der Quantenzustände in dem Impulsbereich $d\xi\, d\eta\, d\zeta$ mit der Wahrscheinlichkeit

$$n_s = \frac{2}{e^{W_s/kT+\alpha}+1}, \qquad (5)$$

daß sich ein Elektron in einem dieser Quantenzustände (mit der Nummer s, und der Energie W_s) befinde, multipliziert, und durch das Volumen V dividiert.

Die Verteilung (2) sieht nun ganz verschieden aus, je nachdem die Konstante α (deren Wert natürlich von der Temperatur abhängt), einen

Digitized by Google

großen positiven oder einen großen negativen Wert hat. Das Kriterium hierfür ist nach Sommerfeld

$$\text{a) } \alpha \gg 0, \tag{6}$$

wenn $\frac{n h^3}{2}(2\pi m k T)^{-3/2} \ll 1$: Nicht Entartung.

$$\text{b) } \alpha \ll 0, \tag{6}$$

wenn $\frac{n h^3}{2}(2\pi m k T)^{-3/2} \gg 1$: Entartung.

Im Falle (a) verschwindet nämlich in (2) die 1 im Nenner gegenüber der Exponentialfunktion, und die Verteilung wird eine Maxwellsche. Fall (b) zeigt jedoch ein von dem klassischen völlig abweichendes Verhalten. Ein Gas in einem derartigen Zustand wird deshalb als entartet bezeichnet.

Für α findet man nun in dem letzteren Grenzfall

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT} = -\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3}\frac{h^2}{8mkT} + \cdots \tag{7}$$

Dies ist das Anfangsglied einer Entwicklung, die nach steigenden Potenzen von T fortschreitet, wobei aber noch das konstante Glied selbst fehlt. Die Verteilungsfunktion (2) läßt sich also schreiben

$$f(\xi,\eta,\zeta)\,d\xi\,d\eta\,d\zeta = \frac{2m^3}{h^3}\frac{d\xi\,d\eta\,d\zeta}{e^{\left[\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)-\mu\right]/kT}+1}. \tag{8}$$

Ihr Verlauf ist in Fig. 1 skizziert.

Unterhalb des kritischen Wertes

$$\mu = \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3}\frac{h^2}{8m} \tag{9}$$

für die kinetische Energie, ist für nicht zu hohe Temperaturen (d. h. $kT \ll \mu$) die Exponentialfunktion im Nenner von (8) klein gegen die 1,

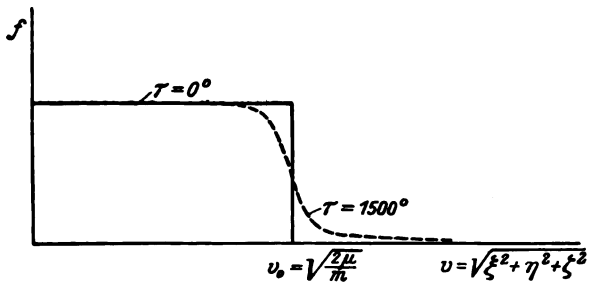


Fig. 1.

und wir haben daher eine nahezu konstante Verteilung. Oberhalb des kritischen Wertes kommt dagegen die 1 nicht mehr in Betracht, und man erhält daher einen exponentiellen Abfall wie bei einer regulären Maxwellschen Verteilung. Das Abfallen von f in der Nähe des kritischen Wertes erfolgt um so schärfer, je kleiner T ist, und in der Grenze T gegen Null erhält man eine rechteckige Verteilung mit einem scharfen Knick. Also auch bei dem absoluten Nullpunkt der Temperatur kommen die Atome im Fermi-Dirac-Gas nicht zur Ruhe, sondern besitzen eine sehr beträchtliche Nullpunktsenergie. Die maximale vorkommende Energie ist dabei durch μ gegeben, und zwar ist diese nach (9) für ein Elektronengas mit einem freien Elektron pro Atom (d. h. n also etwa gleich 10^{23}) etwa 7 bis 8 Volt. Für z-Elektronen pro Atom multipliziert sich dies noch mit $z^{2/3}$, sodaß für $z = 2$ etwa 12—13 Volt herauskommen.

Ein wesentlicher Unterschied gegenüber normalen Gasen tritt vor allem bei der spezifischen Wärme auf. Diese beträgt pro Mol

$$C_v = \frac{4\pi^2 m R k}{h^2}\left(\frac{\pi}{3nz}\right)^{2/3}, \tag{10}$$

(R ist die Gaskonstante), was für Zimmertemperatur nur etwa $1/60$ des klassischen Wertes $\frac{3Rk}{2}$ ausmacht. Dieses Verhalten bedeutete eben einen der Hauptfortschritte der neuen Theorie, die die bekannte Schwierigkeit hinsichtlich des Anteils der Elektronen an der spezifischen Wärme der Metalle beseitigte.

Die vorliegenden Formeln sind für ganz freie Teilchen abgeleitet worden. Es erhebt sich nun die Frage, inwieweit diese Idealisierung den wirklichen Verhältnissen entspricht. Nach (4) und (5) ist die Verteilungsfunktion, und damit das ganze thermodynamische Verhalten eines Gases bestimmt, wenn die Energien der möglichen Quantenzustände, oder in der Sprache der Quantenmechanik das Eigenwertspektrum, bekannt ist. Diese Verteilung wird nun natürlich durch die Kraftwirkungen des Ionengitters gegenüber der einfachen Annahme (4) modifiziert werden. Das qualitative Verhalten, z. B. in erster Linie das Vorhandensein einer hohen Nullpunktsenergie, folgt jedoch schon aus dem Ansatz der Fermi-Statistik zusammen mit den allgemeinen Größenverhältnissen, d. h. Elektronenzahl und Masse. Ferner wird man a priori voraussetzen müssen und können, daß für große Energien sich die wahre Verteilung immer mehr der Verteilung für kräftefreie Teilchen anschließt, d. h. also, daß der Maxwellsche Teil der Verteilung durch unsere Formeln schon gut wiedergegeben wird. Diese beiden Eigenschaften genügen aber bereits, um die Glühelektronenemission quantitativ, und die anderen Effekte, d. h. kalte Entladung und Photoeffekt qualitativ und größenordnungsmäßig zu behandeln. Man kann dann umgekehrt aus den Beobachtungen Rückschlüsse auf das Verteilungsgesetz ziehen,

Digitized by Google

und es scheint hiernach, daß die angegebenen Formeln die wirklichen Verhältnisse schon recht gut wiedergeben.

Natürlich bleibt die Verfeinerung der Theorie in der angegebenen Richtung eines genaueren Studiums der Verteilungsfunktion eine sehr wichtige Aufgabe. Einen Versuch hierzu hat bereits Bloch [3] unternommen. Bloch geht von dem entgegengesetzten Grenzfall fest gebundener Elektronen aus, und sucht ihrer Beweglichkeit durch Berücksichtigung des quantenmechanischen Austausches Rechnung zu tragen. Er verfolgt aber nicht den Übergang zu wirklich freier Beweglichkeit bei hohen Geschwindigkeiten (quantenmechanisch heißt dies zu dem kontinuierlichem Eigenwertspektrum, wenn man zunächst von der endlichen Ausdehnung des Kristalls absieht), und deshalb ist sein Bild, wenigstens für gute Leiter, die hier allein interessieren, sicher weiter von den wirklichen Verhältnissen entfernt, als das hier benutzte der freien Elektronen.

§ 2. Das Verteilungsgesetz der die Oberfläche treffenden Elektronen [2], [5].

Aus (8) läßt sich nun die gesuchte Zahl $N(W)$ der die Einheit der Oberfläche in der Zeiteinheit treffenden Elektronen von der Energie W der Normalkomponente der Geschwindigkeit ($W = \frac{m}{2}\xi^2$) wie folgt berechnen. Es ist zunächst die Dichte, d. h. Anzahl in der Volumeneinheit, der Elektronen mit einer x-Komponente der Geschwindigkeit im Intervall $d\xi$

$$n(\xi)\,d\xi = d\xi \int_{-\infty}^{+\infty}\int f(\xi,\eta,\zeta)\,d\eta\,d\zeta$$

$$= d\xi\,\frac{2m^3}{h^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\int \frac{d\eta\,d\zeta}{e^{\left|\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)-\mu\right|/kT}+1}.$$

Durch Einführung von Polarkoordinaten $\eta = \varrho\cos\varphi$; $\zeta = \varrho\sin\varphi$ wird hieraus

$$\frac{2m^3}{h^3}\int_0^{\infty}\int_0^{2\pi} \frac{\varrho\,d\varrho\,d\varphi}{e^{\left|\frac{m}{2}(\xi^2+\varrho^2)-\mu\right|/kT}+1}$$

$$= \frac{4\pi m^3}{h^3}\int_0^{\infty} \frac{\varrho\,d\varrho}{e^{\left|\frac{m}{2}(\xi^2+\varrho^2)-\mu\right|/kT}+1}.$$

Durch die Einführung der Variabeln $y = m\varrho^2/kT$ und den Bezeichnungen

$$W = \frac{m}{2}\xi^2; \quad \beta = \left(\frac{m}{2}\xi^2 - \mu\right)/kT \qquad (11)$$

erhält man weiter

$$n(\xi) = \frac{4\pi m^2}{h^3}\,kT\int_0^{\infty}\frac{dy}{e^{\beta+y}+1}.$$

Das Integral läßt sich elementar auswerten. Es ist

$$\int_0^{\infty}\frac{dy}{e^{\beta+y}+1} = \int_{\beta}^{\infty}\frac{dy}{e^{y}+1}$$

$$= \int_{e^{\beta}}^{\infty}\frac{dz}{z(z+1)} = \int_{e^{\beta}}^{\infty}\left(\frac{1}{z}-\frac{1}{z+1}\right)dz$$

$$= \left(\lg z - \lg(z+1)\right)\Big|_{e^{\beta}}^{\infty} = -\lg\left(1+\frac{1}{2}\right)\Big|_{e^{\beta}}^{\infty}$$

$$= \lg(1+e^{-\beta}).$$

Damit wird

$$n(\xi)\,d\xi = \frac{4\pi m^2}{h^3}\,kT\lg(1+e^{-\beta}).$$

Führen wir wieder die Energie $W = \frac{m}{2}\xi^2$ ein, so wird

$$n(W)\,dW = \frac{2\pi\sqrt{2}\,m^{3/2}}{h^3\sqrt{W}}\,kT\lg(1+e^{-\beta}),$$

die Dichte, d. h. Zahl in der Volumeneinheit, der W-Elektronen.

Die Zahl $N(W)\,dW$ der Elektronen aus dem Intervall dW, die in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit einer Fläche $x = \text{const.}$ auftreffen, erhält man offensichtlich durch Multiplikation mit der Geschwindigkeit $\xi = \sqrt{2W/m}$, und es ist also endlich unter Beachtung von (11) die gesuchte Anzahl

$$N(W)\,dW = \frac{4\pi m}{h^3}\,kT\lg(1+e^{-(W-\mu)/kT})\,dW. \qquad (12)$$

Dies gibt folgende Näherungsausdrücke für positive bzw. negative Werte der Exponentialfunktion:

$$N(W)\,dW = \frac{4\pi m}{h^3}(\mu - W)\,dW \quad \text{für} \quad \frac{W-\mu}{kT} \ll 0 \qquad (13a)$$

$$N(W)\,dW = \frac{4\pi m}{h^3}\,kT\,dW \quad \text{für} \quad W \backsimeq \mu \qquad (13b)$$

$$N(W)\,dW = \frac{4\pi m}{h^3}\,kT\,e^{-\frac{W-\mu}{kT}} \quad \text{für} \quad \frac{W-\mu}{kT} \gg 0. \qquad (13c)$$

Oberhalb des kritischen Wertes $W = \mu$ haben wir also auch hier einen exponentiellen, Maxwellschen Abfall, und die ganze Kurve hat etwa den

Digitized by Google

in Fig. 2 skizzierten Verlauf. Die gerade Linie gibt wieder die Verteilung im Limes $T = 0$.

Die Zahlen der Elektronen in den Bereichen (13b) und (13c) sind dabei sehr wesentlich kleiner als in dem Bereich (13a), da in den praktisch wichtigen Fällen μ bzw. W sehr viel größer als kT sind. μ ist ja, nach dem früher Gesagten,

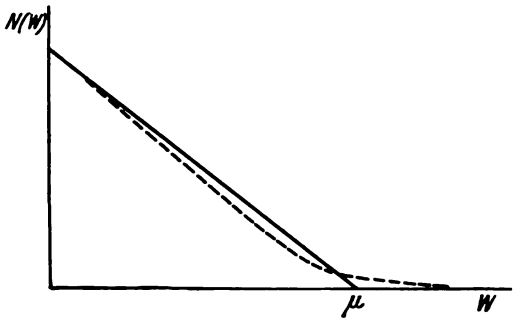


Fig. 2.

von der Größenordnung 10 Volt, während kT einer Energie von $0{,}86 \cdot 10^{-5}\, T^0$ Volt entspricht.

Die Anwendung der Formeln (13) für die Emission, ohne Berücksichtigung irgendwelcher Randkorrektionen, findet, wie noch einmal besonders hervorgehoben sei, ihre Rechtfertigung in der Tatsache der großen freien Weglängen der Elektronen, die es erlaubt, die Zahl der die Oberfläche treffenden Elektronen mit der durch ein im Innern gelegenes Flächenelement von der einen Seite hindurchgehenden gleichzusetzen.

§ 3. Die Theorie des Reflexionskoeffizienten [5], [6], [7], [8].

Wir gehen jetzt zu dem zweiten Hauptpunkt der Theorie über, nämlich der Diskussion der Reflexions- bzw. Transmissionsgesetze für die auftreffenden Elektronen. Der Weg hierzu ist nach der Quantenmechanik vorgezeichnet. Die Grenze zwischen Metall und Vakuum ist charakterisiert als eine Schicht, in der das Potential sich sehr rasch um erhebliche Beträge ändert. Ist nun der Potentialverlauf bekannt, so läßt sich, wenigstens im Prinzip, die Streuung, Reflexion und Brechung der den auftreffenden Elektronen entsprechenden Schrödingerwellen berechnen. Die Theorie ist vollkommen analog der der optischen Reflexion und Brechung in einem inhomogenen Medium, nur daß an Stelle der Maxwellschen die Schrödingersche Differentialgleichung auftritt.

Als Grundtatsache über den Potentialverlauf ist zunächst festzustellen, daß ein erheblicher Potentialunterschied zwischen Innenraum und Außenwand besteht, von der Art, daß Arbeit aufgewandt werden muß, um ein ruhendes Elektron nach außen zu befördern. Diese Differenz, die mit C bezeichnet werde, muß naturgemäß einen größeren Wert haben als die kritische Energie μ der Elektronen im Innern (vgl. § 1), damit das Elektronengas überhaupt zusammenhält. Dieses negative Potential ist nur ein Bindungs- oder Packungseffekt, der eben die Stabilität der ganzen

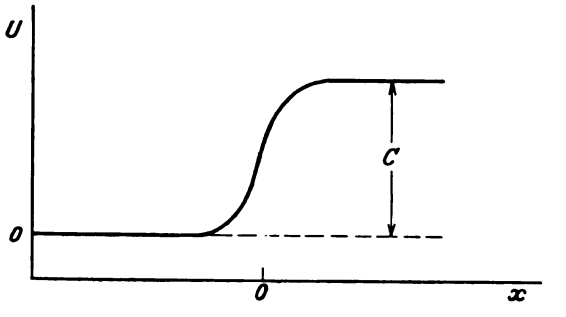


Fig. 3.

Metallkonfiguration zum Ausdruck bringt. Es kann wenigstens angenähert modellmäßig berechnet (9) und, unabhängig von allen Emissionserscheinungen, experimentell durch die Beugungsversuche mit Elektronen gemessen (10) werden. Darauf kommen wir später noch zurück.

Ferner können wir mit guter Näherung von der atomistischen Struktur der Oberfläche absehen, da es sich für uns nur um sehr langsame Elektronen handelt, deren De Broglie-Wellenlänge $\lambda = h/mv$ wenigstens im Außenraum groß ist gegenüber der Gitterkonstante der Metallgitter. Da für die Reflexion ganz überwiegend nur solche Gebiete wirksam sind, in denen die Geschwindigkeit klein ist, ist diese Vereinfachung berechtigt.

Das Metall befinde sich links von der Ebene $x = O$, diese sei also die Oberflächenebene. Nach unseren Voraussetzungen hängt dann das Potential U nur von x ab, und ferner wird es für $x \gg O$ konstant gleich C, und für $x \ll 0$ ebenfalls konstant und gleich 0 (siehe Fig. 3).

Die Schrödingergleichung für die Elektronenbewegung in einem derartigen Potential lautet nun bekanntlich [11]

$$\Delta \Psi - \frac{8\pi^2 m}{h^2} U_{(x)} \Psi - \frac{4\pi i m}{h} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = 0. \quad (14)$$

Sie wird befriedigt durch den Ansatz

$$\Psi = \psi(x)\, e^{-\frac{2\pi i}{h}(Et - y k_y - z k_z)}, \quad (15)$$

durch den t, y und z fortsepariert werden. E, k_y und k_z sind hierbei Konstante. $\psi(x)$ selbst genügt dann der Differentialgleichung

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \varkappa^2 (W - U_{(x)})\psi = 0, \quad (16)$$

Digitized by Google

wo

$$\varkappa^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}; \quad W = E - (k_y^2 + k_z^2). \quad (17)$$

W ist hier die Energie, die nach Abzug der Anteile der kinetischen Energie der y und z Komponente der Bewegung übrig bleibt. Die Bedeutung von ψ selbst besteht darin, daß $|\psi|^2 dx$ die relative Wahrscheinlichkeit dafür angibt, ein Elektron in einem gegebenen Element dx anzutreffen. Infolge der Möglichkeit der Separation von (14) genügt es, allein die Abhängigkeit der Vorgänge von der x-Koordinate zu behandeln, und auch der Transmissionskoeffizient wird dementsprechend, wie schon früher ausgesprochen, von den y und z-Komponenten der Bewegung unabhängig.

In Gebieten mit konstantem Potential U ist nun die allgemeine Lösung von (16) bei passender Normierung

$$\psi = \frac{a}{(W-U)^{1/4}} e^{-i\varkappa(W-U)^{1/2}x} + \frac{a'}{(W-U)^{1/4}} e^{+i\varkappa(W-U)^{1/2}x}. \quad (18)$$

Diese Normierung ist besonders zweckmäßig, da wie vom Verfasser mit Hilfe einer Methode von Jeffreys [12] allgemein gezeigt wurde [5], in Gebieten veränderlichen Potentials eine angenäherte Lösung in der Umgebung einer Stelle x_0 durch den Ausdruck

$$\psi = \frac{a}{(W-U)^{1/4}} e^{-i\varkappa\int_{x_0}^{x}(W-U)^{1/2}dx} + \frac{a'}{(W-U)^{1/4}} e^{+i\varkappa\int_{x_0}^{x}(W-U)^{1/2}dx} \quad (19)$$

geliefert wird, der eine gute Näherung für solche x gibt, für die

$$\frac{1}{8\varkappa}\int_{x_0}^{x}(W-U)^{-3/2}\left[\frac{d^2U}{dx^2} - \frac{5}{4}(W-U)^{-1}\left(\frac{dU}{dx}\right)^2\right]dx \ll 1 \quad (20)$$

ist. Da der Zahlenwert von $\varkappa$ sehr groß ist (gleich $4 \cdot 10^8$), so ist (19) dementsprechend für unsere Zwecke gut brauchbar.

a bzw. a' stellen hier Elektronenströme dar, die mit der Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{\frac{2(W-U)}{m}} \quad (21)$$

in der positiven bzw. negativen x-Richtung strömen. Dabei sind $|a|^2$ bzw. $|a'|^2$ direkt der Zahl der durch die Flächeneinheit in der Zeiteinheit hindurchtretenden Elektronen proportional. Denn da $|\psi|^2$ die Elektronendichte selbst darstellt, ist z. B. bei Vorhandensein nur eines Stromes in einer Richtung $|a|^2 = |\psi|^2\sqrt{W-U}$, d. h. proportional zu Dichte mal Geschwindigkeit.

In dem Gültigkeitsbereich von (19) (d. h., wenn Bedingung (20) erfüllt ist), tritt also überhaupt keine merkliche Reflexion ein. Eine solche ist aber zu erwarten, wenn entweder $\frac{dU}{dx}$ oder $\frac{d^2U}{dx^2}$ sehr groß werden, oder wenn $(W-U)$ sehr klein ist bzw. durch Null geht. Dieser letzte Fall wird nachher noch besonders untersucht werden.

In einer früheren Arbeit [5] hatte der Verfasser die Reflexion für den Grenzfall scharfer Potentialsprünge oder Knicke behandelt. Dies läßt sich ganz elementar mit Hilfe des Satzes durchführen, daß die Wellenfunktionen ψ und ihre ersten Ableitungen an einer Grenzfläche sich stetig aneinander anschließen müssen. Setzt man dann voraus, wie es dem physikalischen Problem entspricht, daß man nur nach rechts auslaufende Wellen hat, so spaltet sich die einlaufende Welle in einen reflektierten und einen durchgehenden Teil, und das Verhältnis der entsprechenden Anzahlen gibt den Reflexionskoeffizienten R bzw. den Transmissionskoeffizienten D, zwischen denen der Erhaltungssatz

$$D + R = 1 \quad (21a)$$

stets erfüllt ist. Da alle Formeln ferner symmetrisch in bezug auf Anfangs- und Endzustand werden, so genügen sie der thermodynamisch notwendigen Bedingung, daß der Reflexionskoeffizient für von außen mit der kinetischen Energie $W - C$ auftreffenden Elektronen derselbe ist, wie der für die von innen mit der kinetischen Energie W auftreffenden.

Um jedoch ein Bild von den wirklichen Verhältnissen zu bekommen, ist es nötig, die Größe des Potentialgradienten in der Grenzschicht mehr den wirklichen Verhältnissen entsprechend zu bestimmen. Es ist nun bekannt, daß in nicht zu kleiner Entfernung von der Metalloberfläche die Kraftwirkung auf ein Elektron durch die sogenannte Bildkraft gegeben ist, deren Potential $U = e^2/4x$ beträgt (x = Abstand von der Oberfläche). Man kann das Bestehen dieses Potentials, wie wir später sehen werden, auch als experimentell bewiesen ansehen. Nach dem Gesagten (vgl. Bedingung (20)) kommt es nun ganz überwiegend auf den Potentialverlauf in dem Gebiete an, in dem $W - U$, d. h. die kinetische Energie klein ist. Dies ist für uns aber gerade der Bereich im Außenraum, für den das Bildkraftpotential be-

Digitized by Google

steht, und es wird für das Resultat nichts Wesentliches ausmachen, in welcher Weise man dieses Potential nach innen zu fortsetzt. Es ist demnach mit guter Näherung erlaubt, dieses soweit zu verfolgen, bis es den ganzen Potentialsprung ausmacht, und es dann einfach an den konstanten Wert im Inneren anzuschließen. Man hat dann also im ganzen (siehe Fig. 4)

$$U = \begin{cases} 0 \text{ für } x < x_0; \\ C - \dfrac{e^2}{4x} \text{ für } x > x_0 \end{cases} \tag{22a}$$

$$x_0 = \frac{e^2}{4C}. \tag{22b}$$

Setzt man dieses Potential in (16) ein, so kann man aus der Stetigkeitsforderung für ψ und $\frac{d\psi}{dx}$ an der Stelle $x = x_0$ durch das Studium des Zusammenhanges der Lösungen für große x, die natürlich asymptotisch ebene Wellen darstellen,

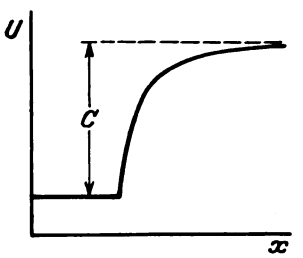


Fig. 4.

und der Lösungen in der Umgebung von $x = x_0$ die Reflexion berechnen. Die Hauptaufgabe hierbei ist die Darstellung der Lösung, die asymptotisch auslaufenden Wellen entspricht für kleine Werte von x. Dies ist vom Verfasser [7] durchgeführt worden. Die Rechnung ist ziemlich umständlich, und es sei deshalb nur das Resultat angeführt.

Das Ergebnis ist ganz verschieden je nach dem Größenverhältnis von W und C. Für $W < C$ erhält man natürlich Totalreflexion, für $W \gg C$ geht dagegen alles glatt durch. In dem Bereich endlich, in dem die Größe $\varrho = \left(\frac{W-C}{W}\right)^{1/2}$ klein, d. h. W um einen kleinen Betrag größer als C ist, gilt die folgende Entwicklung

$$\left.\begin{aligned} D(W) &= \frac{a + b\varrho + c\varrho^2 + \cdots}{d + e\varrho + f\varrho^2 + \cdots} \\ &= \alpha + \beta\varrho + \gamma\varrho^2 + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Hier sind die a, b, . . bzw. α, β . . usw. Koeffizienten, die sich selbst als Reihenentwicklungen nach dem Parameter

$$s = \varkappa^2 e^4 / 16 C \tag{24}$$

darstellen lassen. Für eine Potentialdifferenz von $C = 12$ Volt, was etwa die untere Grenze für tatsächlich vorkommende Werte darstellt, wird dabei $s = 0{,}25$, so daß die Reihen hinreichend konvergieren. Bis auf Glieder von höherer Ordnung als s^2 werden dann die Koeffizienten von (23)

$$a = 4\pi\sqrt{s}; \quad b = 4s^2 \cdot 16{,}49;$$

$$c = -2\pi\sqrt{s}(1 + 4s)$$

$$d = 1 + (\lg s)^2(s - s^2) + \lg s\,(0{,}312\,s + 0{,}689 s^2) + 10{,}90 s - 9{,}23 s^2 + \frac{a}{2}$$

$$e = -6{,}28\sqrt{s}\,(1 + s) + \frac{1}{2}(a + b)$$

$$f = 2 - s\left((\lg s)^2 + 3{,}32 \lg s + 14{,}2\right) + s^2\left(-(\lg s)^2 + 1{,}96 \lg s + 9{,}2\right) + \frac{1}{2}(a + b)$$

$$\alpha = \frac{a}{d}; \quad \beta = \frac{bd - ea}{d^2};$$

$$\gamma = \frac{cd^2 - cfd - afd + e^2 a}{d^3}. \tag{25}$$

Nähert man sich also mit W dem Wert C, d. h. hat kleine, in der Grenze verschwindende, Geschwindigkeiten der auslaufenden Elektronen, so erhält man einen endlichen Reflexionskoeffizienten $R = 1 - D$, der für $W = C$ den Grenzwert $1 - \frac{a}{d}$ annimmt, der nur von dem Wert von s abhängt. Den Fall eines plötzlichen Potentialsprunges erhält man durch den Grenzübergang $e \to 0$, d. h. $s \to 0$. Hierbei wird nach (25) auch $a = 0$, d. h. $R = 1$, und es tritt also vollständige Reflexion für $W = C$, d. h. $\varrho = 0$ ein.

Für den Wert $s = 0{,}25$, der etwa den wirklichen Verhältnissen entspricht, erhält man dagegen $D = 0{,}93$, d. h. $R = 0{,}07$, also eine Reflexion von nur 7 Proz. Dieser Effekt dürfte daher wohl kaum beobachtbar sein, und er ist für die meisten Emissionsvorgänge zu vernachlässigen.

Eine sehr wesentliche neue Erscheinung tritt jedoch ein, wenn das Potential von dem in Fig. 3 skizzierten einfachen Verlauf in der Weise abweicht, daß es in der Grenzschicht einen höheren Maximalwert als im Außenraum erreicht, wie etwa in Fig. 5 angedeutet. Der Maximalwert des Potentials werde mit B bezeichnet, der Wert im Unendlichen wieder mit C. Nach der klassischen Mechanik können in diesem Falle nur Elektronen mit einer Energie $W > B$ emittiert werden, nach der Quantenmechanik besteht jedoch auch eine gewisse Durchgangswahrscheinlichkeit für $B > W > C$. Diese Erscheinung ist ganz analog der Aufhebung der Totalreflexion in der Optik, wenn das totalreflektierende Medium

Digitized by Google

nur eine Schichtdicke von der Größenordnung weniger Wellenlängen besitzt.

In der Dichtefunktion ψ für die Elektronen, die für konstantes, bzw. näherungsweise konstantes Potential durch (18) bzw. (19) gegeben ist, gehen in dem genannten Fall die Exponentialgrößen $\pm i\varkappa(W-U)^{1/2}x$ von imaginären zu reellen Werten über. Ein auslaufender Strom, der durch einen positiv imaginären Exponenten gekennzeichnet ist, erhält insbesondere beim Durchgang durch die Schwelle einen negativ reellen Exponenten, d. h. die Dichte fällt exponentiell ab. Sie geht aber nicht unmittelbar zu Null herunter, sondern es ist eben ein Durchgehen möglich, wenn die Schichtdicke so klein ist, daß ψ auch am Austrittsende noch einen merklichen Wert besitzt.

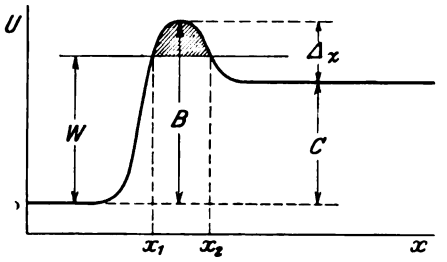


Fig. 5.

Da der Abfall bei konstantem Potential in einer Schicht dx durch $e^{-\varkappa(U-W)^{1/2}dx}$ gegeben ist, so wird die gesamte Schwächung bei einem Potentialverlauf wie in Fig. 5 sehr genähert durch

$$D(W) = e^{-2Q}; \qquad 2Q = 2\varkappa\int_{x_1}^{x_2}(U-W)^{1/2}\,dx \tag{26}$$

gegeben sein, wobei das Integral über das Gebiet in dem $U < W$ ist, zu erstrecken ist, wie in der Figur durch Schraffierung angedeutet. Dasselbe Resultat folgt natürlich auch aus der asymptotischen Darstellung (19), wenn man sie auf den ganzen Bereich x_1, x_2 anwendet. Diese Anwendung läßt sich durch genauere Diskussion des Verhaltens in den Endpunkten, in denen ja nach (19) die Lösung selbst in der angegebenen Form unzulässig wird, rechtfertigen, indem man sie mit einer andersartigen Entwicklung in der Nähe dieser Stellen verknüpft (vgl. hierzu die Untersuchungen von Jeffreys [12]). Da es sich hierbei aber um eine rein mathematische Frage handelt, sei hierauf nicht näher eingegangen.

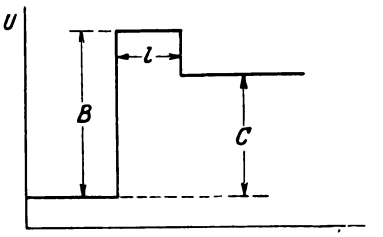


Fig. 6.

Der Faktor 2 im Exponenten von (26) ist deshalb hinzuzunehmen, da ja Dichte proportional zu $|\psi|^2$ und nicht zu ψ selbst ist.

Für einige idealisierte Potentialkurven lassen sich R und D streng berechnen. So sind die praktisch wichtigen Fälle eines rechteckigen Querschnittes (siehe Fig. 6) vom Verfasser [5] (in der dort gegebenen Endformel befindet sich allerdings ein Vorzeichenfehler, der von R. H. Fowler [8] korrigiert worden ist), und der Fall eines dreieckigen Querschnittes (siehe Fig. 7) von R. H. Fowler und dem Verfasser [6] behandelt worden.

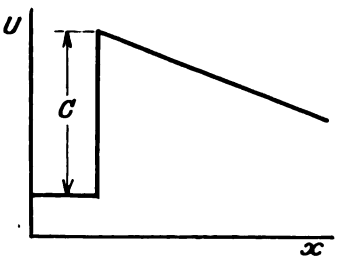


Fig. 7.

Es seien hier wiederum nur die Resultate angeführt. Sei im rechteckigen Fall (Fig. 6) die Schichtdicke gleich l, so wird

$$D(W) = 0, \quad \text{für } W < C, \tag{27a}$$

$$D(W) = \frac{8\left\{(W-C)/W\right\}^{1/2}}{\frac{B}{W}\left(\frac{B-C}{B-W}\right)\mathfrak{Cof}\left\{2\varkappa(B-W)^{1/2}l\right\} + \left\{1+\left(\frac{W-C}{W}\right)^{1/2}\right\}^2 - \left\{\left(\frac{B-W}{W}\right)^{1/2} - \left(\frac{W-C}{B-W}\right)^{1/2}\right\}^2} \tag{27b}$$

$$\text{für } C < W < B.$$

$$D(W) = \frac{8\left\{(W-C)/W\right\}^{1/2}}{\frac{B}{W}\frac{C-B}{W-B}\cos\left\{2\varkappa(W-B)^{1/2}l\right\} + \left\{1+\left(\frac{W-C}{W}\right)^{1/2}\right\}^2 + \left\{\left(\frac{W-B}{W}\right)^{1/2} + \left(\frac{W-C}{W-B}\right)^{1/2}\right\}^2} \tag{27c}$$

$$\text{für } W > B.$$

Digitized by Google

(27b) und (27c) schließen für $W = B$ kontinuierlich aneinander an. Das Auftreten des $\mathfrak{Cof}$ im Nenner in (27b) zeigt dabei die Schwächung für große Argumente (große Schichtdicken l) an. Für diese ist ja der $\mathfrak{Cof}$ asymptotisch gleich $^1/_2$ der Exponentialfunktion mit positivem Argument, das gerade das in (26) bestimmte $2Q$ ist.

In den Grenzfällen einerseits $l = 0$, oder andererseits $B = C$, in denen die Potentialerhebung verschwindet, ergibt sich natürlich das gleiche einfache Resultat wie für den Durchgang durch einen einfachen Potentialsprung, nämlich

$$D(W) = 0, \text{ für } W < C, \tag{28a}$$

$$D(W) = 4\frac{\sqrt{W}\sqrt{W-C}}{(\sqrt{W}+\sqrt{W-C})^2} \text{ für } W > C, \tag{28b}$$

das auch direkt einfach abgeleitet werden kann vgl. (5).

Für den Fall des dreieckigen Potentials (Fig. 7), d. h.

$$U = \begin{cases} 0 \text{ für } x < 0 \\ C - Fx \text{ für } x > 0, \end{cases} \tag{29}$$

der für die kalte Emission eine Rolle spielt, ergibt sich

$$D(W) = \frac{4\{W(C-W)\}^{1/2}}{C} e^{-4\varkappa(C-W)^{3/2}/3F} \tag{30a}$$

für $W < C$

$$D(W) = \frac{4\{W(W-C)\}^{1/2}}{[W^{1/2}+(W-C)^{1/2}]^2+[F/4\varkappa(W-C)]^2} \tag{30b}$$

für $W > C$.

(30a) stellt hierbei eine genügende Näherung dar für den Fall, daß W nicht zu nahe gleich C ist. Auch diese Formel enthält wiederum den typischen Schwächungsfaktor.

Die Formeln (27b) bzw. (30a) lassen sich für Abweichungen von den idealisierten Potentialen der Fig. 6 bzw. 7 verbessern, dadurch daß man nach (26) in dem Argument des $\mathfrak{Cof}$ bzw. der Exponentialfunktion den Wert von $2Q$ für den wirklichen Potentialverlauf einsetzt.

Das generelle Resultat der vorliegenden Untersuchungen über den Reflexionskoeffizienten läßt sich dahin aussprechen, daß fast nichts reflektiert wird, falls die zur Verfügung stehende kinetische Energie größer als die höchste Potentialerhebung ist, da auch die $D(W)$ in (27c) und (30b) für wachsende W sehr rasch verschwinden. Anderenfalls tritt eine starke Schwächung, d. h. eine sehr erhebliche Reflexion auf, die durch die Formeln (26) bzw. (27b) und (30a) sehr genähert dargestellt wird.

Es ist natürlich stets daran zu erinnern, daß diese Theorie nur für genügend langsame Elektronen gilt. Für schnellere Elektronen werden die Grundvoraussetzungen durchaus unzulänglich, und es wäre dann die atomistische Struktur der Oberfläche zu berücksichtigen.

II. Abschnitt.

Die Deutung der Emissionsvorgänge.

§ 4. Die Glühelektronenemission reiner Oberflächen (2), (5), (14).

Wir haben jetzt alle Vorbereitungen erledigt, und die Ausrechnung der einzelnen Effekte ist nun nach der Grundformel (1) ohne weiteres durchzuführen. Die Glühelektronenemission kommt zunächst wie in den früheren Theorien dadurch zustande, daß einzelne Elektronen infolge der Wärmebewegung eine kinetische Energie erhalten, die größer ist als die Potentialdifferenz gegenüber dem Außenraum.

Nach (1) und (12) erhalten wir unter Berücksichtigung des Umstandes, daß der Transmissionskoeffizient für $W < C$ verschwindet, für die Stromdichte

$$i = \frac{4\pi me}{h^3} kT \int_C^\infty D(W) \lg(1 + e^{-(W-\mu)/kT}) dW. \tag{31}$$

Führen wir an Stelle von W die Energie der entsprechenden austretenden Elektronen $X = W - C$ ein, und beschränken uns ferner auf die Näherung (13c), was gerechtfertigt ist, da der Potentialsprung C wesentlich größer als die kritische Energie μ sein muß, so erhalten wir

$$i = \frac{4\pi me}{h^3} kT e^{-\frac{C-\mu}{kT}} \int_0^\infty D(X+C) e^{-\frac{X}{kT}} dX. \tag{32}$$

Mit der neuen Variabeln $x = X/kT$, d. h. Messung der Energie der austretenden Elektronen in der Einheit kT, wird dies

$$i = \frac{4\pi me}{h^3} (kT)^2 e^{-\frac{C-\mu}{kT}} \int_0^\infty D(C+kTx) e^{-x} dx. \tag{33}$$

Führen wir noch den mittleren Transmissionskoeffizienten für die Temperatur T

$$\bar{D}(T) = \int_0^\infty D(C+kTx) e^{-x} dx \tag{34}$$

ein, so wird endlich

$$i = \frac{4\pi mek^2}{h^3} \bar{D} T^2 e^{-\frac{C-\mu}{kT}}. \tag{35}$$

(35) ist die wohlbekannte Richardsonsche Emissionsformel, die mit den obigen Werten der Konstanten wohl zuerst von v. Laue aufgestellt worden war, und die also auch aus den jetzigen Vorstellungen der Elektronentheorie der Metalle folgt. Neu ist nur ein Faktor 2, der von dem Elektronenspin herrührt.

Digitized by Google

Der mittlere Transmissionskoeffizient $\overline{D}$ wird nach (34) noch von der Temperatur abhängen. Er ist aber jedenfalls unter allen Umständen $\leqq 1$. Dieser gilt nämlich definitionsgemäß für D selbst, und es ist daher auch $\overline{D} \leqq \int_0^\infty e^{-x}\,dx = 1$.

Die Erfahrung hat nun gezeigt, daß für ganz reine Metalle mit gut gereinigten Oberflächen die Emission sehr gut durch die Formel

$$i = A\,T^2 e^{-\chi/kT} \qquad (36)$$

wiedergegeben wird, wo A universell gleich $2\pi mek^2/h^3$ ist, χ dagegen eine individuelle Materialkonstante von der Dimension einer Energie, die sogenannte „Austrittsarbeit". Die experimentelle Diskussion der Emission, d. h. etwa die Prüfung der Formel (36) geschieht bekanntlich stets in der Weise, daß man eine logarithmische Darstellung benutzt, also im Glühelektronenfall etwa $\log i$ gegen $1/T$ aufträgt. Da nun $\log T$ sich im Vergleich zu $1/T$ nur sehr wenig ändert, erhält man in diesem Diagramm sehr genähert eine Gerade, aus deren Neigung sich χ, und aus deren Schnitt mit der Achse $1/T = 0$ sich $\log A$ bestimmt.

Wie wir nun im § 3 sahen, ist für einen glatten Potentialverlauf (Fig. 4) $D(W)$ stets sehr nahe gleich 1, d. h. die theoretische Formel liefert die experimentelle (36) abgesehen von dem neuen Faktor 2 in A. Es ist jedoch zu bemerken, daß wegen des überwiegenden Einflusses der Exponentialfunktion die Bestimmung der absoluten Größe von A notwendigerweise recht ungenau ist. Bereits eine kleine Unsicherheit in der Bestimmung der Temperatur oder der Austrittsarbeit kann den Wert von A sehr erheblich fälschen, und ein Faktor 2 dürfte kaum mit Sicherheit feststellbar sein. Man hatte deswegen wohl in den früheren Messungen zunächst versucht, ob man mit dem damaligen theoretischen Wert von A (eben ohne diesen Faktor) die Messungen darstellen könne, was eben gut gelang. Es ist aber anzunehmen, daß dies ebensogut mit dem doppelten Wert möglich ist. Eine neuerliche experimentelle Diskussion wäre natürlich von großem Wert als eine unabhängige Bestätigung der Spin-Eigenschaft des Elektrons, denn es ist wesentlich diese, und nicht etwa die neue Statistik, die diesen Faktor bedingt. Es ist hierzu aber noch zu bemerken, daß alle anderen Einflüsse, die zu einem anderen Wert von D führen könnten, zu berücksichtigen wären (siehe § 7).

Für das ganze Verständnis der Emissionsvorgänge ist es wesentlich, daß die Austrittsarbeit χ in der jetzigen Theorie nicht etwa die Potentialschwelle an der Metalloberfläche (also C) selbst darstellt, d. h. die Arbeit, die notwendig ist, um ein ruhendes Elektron aus dem Metall zu entfernen. χ ist vielmehr nur die Differenz $C - \mu$ des totalen Potentialunterschiedes und der maximalen Nullpunktsenergie μ, also nur die Arbeit, die nötig ist, um ein Elektron aus dem kritischen Bereich der Geschwindigkeit auszulösen. μ läßt sich daher auch als der innere Druck des Elektronengases auffassen.

Eine sehr schöne direkte Bestätigung dieser neuen Anschauung wird durch die Interpretation des Brechungsindex der Elektronenwellen in den bekannten Versuchen von Davisson und Germer geliefert, die zuerst von Bethe [15] gegeben wurde. Durch die Beschleunigung, die die Elektronen beim Eintritt in das Metall erfahren, wird die Wellenlänge $\lambda = h/mv$ ihrer De Broglie-Wellen geändert, und zwar ist hierfür offenbar der ganze Wert C maßgebend. Nun ist auch $C = \mu + \chi$, d. h. die Summe aus der Nullpunktsenergie, die durch (9) theoretisch gegeben ist, und der experimentell meßbaren Glühelektronenkonstante χ. C ist also auf zwei ganz unabhängige Weisen bestimmbar. Die aus der Elektronenbeugung gefundenen Werte für C liegen nun für Nickel, für das allein vollständige und zuverlässige Messungen vorliegen, zwischen 15 und 20 Volt, was innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit zusammenfällt mit der Summe von $\mu = 12$, d. h. für zwei freie Elektronen pro Atom, und der Austrittsarbeit χ von etwa 5 Volt. Diese Übereinstimmung dürfte eine der direktesten und beweiskräftigsten Bestätigungen der neuen Vorstellungen über den Zustand der Elektronen in den Metallen sein.

Für das Zustandekommen der Formel (35) ist es ersichtlich nicht wesentlich, wie das Verteilungsgesetz der Elektronen für $W < C$ aussieht, da nur die energiereicheren die Oberfläche passieren können. Sie ist daher weitgehend von genaueren Annahmen über die wahre Verteilung unter Berücksichtigung der Störung der Ionen auf das Elektronengas unabhängig. Dies kommt auch darin zum Ausdruck, daß sich (35) auch rein thermodynamisch ableiten läßt, nur unter der Voraussetzung, daß die spezifische Wärme der Leitungselektronen mit der Temperatur verschwinden muß (siehe hierzu die unter [14] zitierten Berichte von v. Laue und Schottky). Es sind demnach, wenn die Theorie in ihren Grundzügen als richtig anerkannt wird, alle Abweichungen auf den Faktor D zu schieben. Daß dies in der Tat in weitem Umfang möglich ist, wird in § 7 erörtert werden.

Es ist natürlich zu den ganzen Überlegungen dieses Paragraphen zu bemerken, daß bei völliger Abwesenheit eines äußeren Feldes sich eine Raumladung ausbilden würde, die eine jede weitere Emission verhindert. Es ist also hier nur der

Digitized by Google

Sättigungsstrom berechnet. Wie wir im folgenden sehen werden, gibt es allerdings streng genommen gar keine Sättigung. Bei den zur Beseitigung der Raumladung benötigten kleinen Feldstärken spielen jedoch die Effekte, die im nächsten Paragraphen besprochen werden, noch keine Rolle. Die Raumladungserscheinungen selbst sind ausführlich z. B. von v. Laue (vgl. [14]) diskutiert worden. Da wir hierzu nichts Neues hinzuzufügen haben, sei nicht weiter darauf eingegangen.

§ 5. Die Wirkung elektrischer Felder; kalte Emission ([6]), ([7]).

Der Einfluß äußerer elektrischer Felder auf die Emission besteht nach unseren Vorstellungen in erster Linie in einer Deformation des Potentialverlaufes. Man erhält sie, indem man zu dem

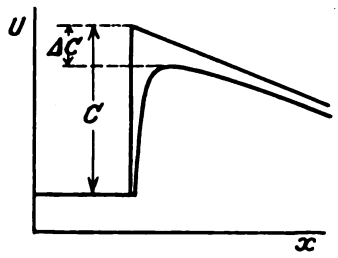


Fig. 8.

genäherten Potential (22) noch das Potential des elektrischen Feldes hinzufügt, das wir in der Nähe der Oberfläche unter allen Umständen als linear ansehen können. Wir setzen also an (siehe Fig. 8)

$$U = \begin{cases} C - \dfrac{e^2}{4x} - xF & \text{für } x > x_0 \\ 0 & \text{für } x < x_0, \end{cases} \tag{37}$$

wo F die elektrische Kraft auf ein Elektron bedeutet. Der erste Effekt des neuen linearen Gliedes ist eine Erniedrigung des Betrages der Potentialschwelle, wie schon vor längerer Zeit von Schottky ([16]) bemerkt wurde. Sie läßt sich wie folgt berechnen. Durch Differentiation von (37) erhalten wir für den Ort x_1 des Maximums die Bedingung

$$\frac{e^2}{4x_1^2} - F = 0; \quad \text{also} \quad x_1 = e/2\sqrt{F}. \tag{38}$$

Dies in (37) eingesetzt ergibt

$$U_{\max} = C - \Delta C; \quad \Delta C = e\sqrt{F} \tag{39}$$

Da nach den Überlegungen des § 3 die Reflexion für Elektronen mit größerer Energie als das Potentialmaximum keine merkliche Rolle spielt, so ist zunächst für die Thermionenemission die Austrittsarbeit χ in der Emissionsformel (36) bei Vorhandensein eines elektrischen Feldes um den Betrag $e\sqrt{F}$, die Schottky-Korrektion, zu erniedrigen. Dies ist kürzlich durch Pfordte ([17]) und de Bruyne ([18]) experimentell sehr gut bestätigt worden. Bezeichnen wir die Stromdichte ohne Feld mit i_0, so ist also mit Feld unter sonst ungeänderten Verhältnissen

$$i = i_0 e^{e\sqrt{F}}, \tag{40}$$

und es ist de Bruyne sogar gelungen, hieraus den Wert der Elektronenladung e mit guter Genauigkeit zu bestimmen.

Durch das angelegte Potential wird aber weiter nach § 3 auch für diejenigen Elektronen eine Austrittsmöglichkeit geschaffen, deren Ener-

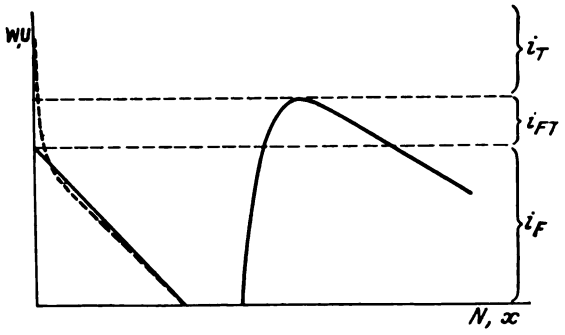


Fig. 9.

gie noch unterhalb $C - \Delta C$ liegt, da ja auch für diese weiter außerhalb des Metalles ein Bereich existiert, in dem wieder eine reelle Translationsbewegung möglich ist. Dieser Effekt kann sich natürlich erst bei sehr starken Feldern bemerklich machen, da sonst der Schwächungsfaktor (26) zu groß wird.

Für die Diskussion des Effektes in starken Feldern haben wir wieder die Eigenheit der Fermi-Dirac-Verteilung (2) bzw. (13), in Betracht zu ziehen. Die beste Übersicht erhalten wir durch ein Diagramm (Fig. 9). Hier ist die Verteilungskurve in dem gleichen Koordinatensystem wie die Potentialkurve eingetragen, so daß unmittelbar ersichtlich ist, wieviel Elektronen jeweils ein bestimmtes Potentialgebiet zu durchdringen haben.

Wir können nun den Integrationsbereich für die Grundformel (1) in drei Teile zerlegen, wie angedeutet. Hier stellt i_T den reinen Glühelektronenstrom einschließlich Schottky-Korrektion dar, den wir schon im Vorangehenden behandelt haben. Hierzu kommen aber noch die Anteile i_{FT} und i_F, die auf dem quantenmechanischen Effekt des Durchgehens durch eine Potentialschwelle beruhen. Insbesondere sieht man, daß infolge der Eigenheit der Fermi-Verteilung auch ein Strom i_F besteht, der auch für $T = 0$ keineswegs

Digitized by Google

verschwindet, d. h. es besteht die Möglichkeit einer kalten Emission. Das Zwischenglied i_{FT} hängt natürlich sowohl von F, als auch von T ab. Es ist jedoch, wie wir sehen werden, gegenwärtig experimentell nicht zu fassen.

Wir berechnen nun i_F. Da hier W hinreichend kleiner als C ist, kann man für den Transmissionskoeffizienten $D(W)$ den Ausdruck (30a) benutzen. Ferner sind wir für die Verteilungsfunktion im Bereich der Näherung (13a). Daher wird nach (1)

$$i_F = \frac{16\pi m e}{h^3 C}\int_0^{\mu} W^{1/2}(C-W)^{1/2}(\mu - W)\, e^{-4\varkappa(C-W)^{3/2}/3F}\, dW. \tag{41}$$

Mit der neuen Variablen

$$x = (C-W)^{3/2};\quad W = C - x^{2/3};\quad \frac{3}{2}(C-W)^{1/2}\, dW = dx,$$

wird dies

$$i_F = \frac{32\pi m e^2}{3h^3 C}\int_{\chi^{3/2}}^{C^{3/2}} (C - x^{2/3})^{1/2}(\chi - x^{2/3})\, e^{-4\varkappa x/3F}\, dx,$$

da $C - \mu = \chi$ ist. Wir setzen weiter

$$x = z + \chi^{3/2};\quad x^{2/3} = (z+\chi^{3/2})^{2/3} = \chi\left(1 - \frac{2z}{3\chi^{3/2}} + \cdots\right)$$

$$i_F = \frac{32\pi m e^2}{3h^3 C}\int_0^{C^{3/2}-\chi^{3/2}} \left(\mu + \frac{2}{3}\frac{z}{\chi^{3/2}} + \cdots\right)^{1/2}\left(\frac{2z}{3\chi^{1/2}} + \cdots\right) e^{-\frac{4\varkappa}{3F}\chi^{3/2} - \frac{4\varkappa}{3F}z}\, dz.$$

Diese Entwicklung nach z gibt eine asymptotische Darstellung, da wegen des Exponentialfaktors Werte von z, die größer sind, als die kleine Zahl $3F/4\varkappa$ keinen merklichen Beitrag zu dem Integral liefern. Aus demselben Grund darf man auch die obere Integrationsgrenze ins Unendliche legen, und erhält so mit genügender Näherung

$$i_F = \frac{64\pi m e \mu^{1/2}}{9h^3 C\chi^{1/2}} e^{-\frac{4\varkappa\chi^{3/2}}{3F}}\int_0^{\infty} z e^{-\frac{4\varkappa}{3F}z}\, dz$$

$$= \frac{4\pi m e \mu^{1/2}}{\varkappa^2 h^3 C\chi^{1/2}} F^2 e^{-\frac{4\varkappa\chi^{3/2}}{3F}}\int_0^{\infty} x e^{-x}\, dx,$$

und damit, da das Integral gleich 1 und $\varkappa^2 = 8\pi^2 m/h^2$ ist, als Endformel für die Emission

$$i_F = \frac{e}{2\pi h}\frac{\mu^{1/2}}{C\chi^{1/2}} F^2 e^{-\frac{4\varkappa\chi^{3/2}}{3F}}. \tag{42}$$

Hierin ist χ genau die auch für die Glühelektronenemission maßgebende „Austrittsarbeit".

Solange die Temperatur genügend tief ist, so daß i_{FT} und i_T nicht in Betracht kommen, erhalten wir also eine Emission nach einer Formel

$$i = \text{const}\ F^2 e^{-a/F}, \tag{43}$$

die natürlich von der einfacheren Formel

$$i = \text{const}\ e^{-a/F} \tag{44}$$

experimentell nicht unterscheidbar ist.

Formel (44) entspricht dem von Millikan [19] und seinen Mitarbeitern empirisch gefundenen Gesetz. Es ist ebenfalls von de Bruyne [20] und Gossling [21] bestätigt worden, so daß sein Bestehen wohl als experimentell erwiesen gelten kann. Allerdings hat Rother (nach einer freundlichen brieflichen Mitteilung) eine Proportionalität mit $e^{a/F}$ gefunden, doch scheinen bei seinen Versuchen wesentlich andere Verhältnisse mitzuspielen. Er benutzt z. B. einen pulsierenden Gleichstrom als Spannungsquelle, und erzielt eine Emission schon bei wesentlich niedrigeren Potentialgradienten als gewöhnlich.

Hinsichtlich der absoluten Größe des Effektes ergibt unsere Formel (42) ein Einsetzen eines merklichen Stromes bei einer Austrittsarbeit von 4,5 Volt, die reinem Wolfram entspricht, für eine Feldstärke von 2 bis $3 \cdot 10^7$ Volt/cm, während bekanntlich experimentell bereits einige 10^6 Volt/cm ausreichen. Man muß also, wie auch bisher (diese Verhältnisse sind z. B. eingehend von Schottky [16] diskutiert worden) annehmen, daß die wirkliche Emission von ganz bestimmten empfindlichen Stellen herrührt. Diese können dadurch zustandekommen, daß entweder infolge einer Unebenheit der Oberfläche stellenweise eine wesentlich höhere Feldstärke herrscht, als es der Geometrie der Versuchsanordnung entspricht, oder daß die Austrittsarbeit durch Verunreinigungen wesentlich reduziert ist. Eine Herabsetzung von 4,5 auf 1 Volt liefert z. B. schon den erforderlichen Faktor 10. Diese Dinge werden weiter unten noch genauer diskutiert.

Daß es sich hierbei wirklich um Oberflächeneinflüsse handeln muß, geht aus der großen Rolle hervor, die die Oberflächenbehandlung für die Größe der Emission spielt. Durch sehr sorgfältige geeignete Hitzebehandlung der Elektrode im Vakuum gelingt es bekanntlich, die Schwelle für den Einsatz der Emission sehr heraufzusetzen, und so sind z. B. Millikan und Rother

Digitized by Google

schon bis gegen 10^7 Volt/cm, also ziemlich nahe an den theoretischen Wert, herangekommen. Wie ja auch schon eine mikroskopische Betrachtung von Wolframoberflächen zeigt ([22]), sind stets kleine Unregelmäßigkeiten vorhanden, die sich nicht beseitigen lassen.

Im großen ganzen möchte ich übrigens den Oberflächendeformierungen die Hauptrolle zuschreiben, und nicht den chemischen Verunreinigungen, da erstere einerseits stets vorhanden und auch nicht durch Ausglühen im Vakuum zu beseitigen sind. Andererseits würde bei Verunreinigungen eine erhebliche Abweichung von dem einfachen Potentialverlauf (37) zu erwarten sein, wie im § 7 besprochen werden wird, und damit auch Abweichungen von Formel (43). Bei einer „Spitze" wird dagegen lediglich die Feldstärke um einen konstanten Faktor erhöht, wodurch nur die Proportionalitätskonstante im Exponenten geändert wird. Daß also bisweilen andere Charakteristiken als (43) beobachtet werden, braucht nach dem Gesagten nicht mit der Theorie im Widerspruch zu stehen.

Als wesentlichstes Argument für die hier entwickelten Anschauungen möchte ich neben der Ableitung des Millikanschen Gesetzes die Erklärung des abweichenden Temperaturverhaltens der verschiedenen Emissionseffekte ansehen. Solange $kT \ll \mu$ ist, und diese Ungleichung ist für alle in Betracht kommenden Temperaturen auch bei der Glühemission erfüllt, ist die Temperaturabhängigkeit des Emissionsanteils i_F unwesentlich. Man hat also eine Unabhängigkeit der Gesamtemission bis zu solchen Temperaturen, bei denen die Anteile i_{FT} bzw. i_T merklich werden, also die Glühemission einsetzt, wie z. B. auch von Millikan und Eyring (l. c. ([19])) festgestellt wurde. Darüber hinaus hat de Bruyne ([18]), ([20]) noch folgendes gefunden. Er untersuchte die Zunahme der Glühemission in stärkeren Feldern durch den Schottky-Effekt. In einigen Fällen fand er hierbei von einer gewissen Feldstärke an einen plötzlichen starken Anstieg über die Schottky-Korrektion (40) hinaus. Diese zusätzliche Emission, d. h. die Differenz der Gesamtemission und der nach (40) korrigierten Glühemission, erwies sich nun als temperaturunabhängig, aber in Abhängigkeit von der Feldstärke dem Gesetz (44) genügend. Die schon von de Bruyne selbst gegebene Interpretation dieses Verhaltens liegt nach unseren Ausführungen auf der Hand. Auf dem betreffenden Draht befand sich eben eine derartige empfindliche Stelle, daß bei der kritischen Feldstärke gerade die „kalte Emission" dort einsetzt, die sich nun einfach der Glühemission überlagert, und das experimentelle Resultat zeigt, daß beide Effekte additiv sind, wie die Theorie es verlangt.

Die gemischte Emission tritt hierbei, wie überhaupt, nicht merklich in Erscheinung. Dies ist auch leicht verständlich und war vorauszusehen. Die allgemeine Emission i_{FT} durch die Potentialschwelle hindurch infolge des äußeren Feldes, würde ebenfalls erst bei Feldstärken von etwa 10^7 Volt/cm merklich werden. Die empfindlichen Stellen, an denen lokal eine weit höhere als die geometrische Feldstärke herrscht, fangen aber bereits viel früher zu emittieren an, und zwar wird für sie, infolge der Kleinheit der emittierenden Fläche (siehe unten) auch nur i_F merklich. Der Zwischeneffekt i_{FT} läßt sich also nicht isolieren, und es ist deshalb auch nicht lohnend, seine mathematisch sehr schwierige Berechnung durchzuführen.

Eine konsequente Diskussion des vorliegenden Beobachtungsmaterials auf Grund der hier gebrachten Theorie scheint noch einen weitgehenden Aufschluß über die Natur der empfindlichen Stellen zu ermöglichen, wie von Gossling gezeigt wurde[1]).

Für die Darstellung der Beobachtungen benutzt man zweckmäßig wieder ein logarithmisches Diagramm, indem man lg i gegen $1/F$ aufträgt. Die beobachteten Charakteristiken werden dann nach (44) sehr näherungsweise gerade Linien. Wir nehmen nun an, daß die wirklich emittierende Fläche gleich S sei, und die dort wirksame elektrische Feldstärke gleich βF. β ist also ein Verstärkungsfaktor ($\beta > 1$), der von der Gestalt der emittierenden Spitze abhängt, während F die aus den makroskopischen Apparatdimensionen folgende Feldstärke ist. Dann lautet die Emissionsformel in logarithmierter Form (wir ersetzen in (42) i durch I/S und F durch βF)

$$\lg I - \lg S = \lg B + 2\lg \beta F - \frac{4\varkappa \chi^{3/2}}{\beta F}, \quad (45)$$

$$B = \frac{e\mu^{1/2}}{2\pi h(\mu+\chi)\chi^{1/2}}.$$

Das Glied mit lg F bewirkt erst bei sehr großen F eine merkliche Abweichung von der Geradlinigkeit im lg $I - 1/F$ Diagramm. Die Neigung $\frac{d \lg I}{d\, 1/F}$ gibt demnach direkt eine Bestimmung für $\chi^{3/2}/\beta$. Der Verstärkungsfaktor β läßt sich also bestimmen innerhalb einer Fehlergrenze, die durch die Unsicherheit von χ gegeben ist. Da es sich hierbei um kalte Oberflächen handelt,

1) Die im folgenden gebrachten Überlegungen und Resultate von Gossling sind noch nicht publiziert. Sie werden in erweiterter Form in einer Arbeit von Gossling und Stern demnächst in den Proceedings Roy. Soc. erscheinen. Ich möchte Herrn Gossling für die Erlaubnis ihrer Besprechung auch an dieser Stelle herzlich danken.

Digitized by Google

die natürlich viel schwerer rein zu erhalten sind als glühende, und ferner auch nur um einen ganz kleinen Bruchteil der gesamten Oberfläche, so kann das hier in Frage kommende χ von dem aus der Glühemission derselben Elektroden folgenden eventuell abweichen, aber immerhin ist diese Unsicherheit nicht allzu groß. So dürfte z. B. für Wolfram χ etwa zwischen dem Maximalwert 4,5 Volt und einer unteren Grenze von etwa 2 Volt schwanken.

Gossling hat nun das gesamte bisher publizierte Material, auch das von anderen Autoren, systematisch in der angegebenen Weise untersucht, und findet stets Werte von β zwischen 10 und 20, die also durchaus in den Bereich des Zulässigen und Erwarteten fallen.

Die Asymptoten der theoretischen Emissionskurven (I) für verschiedene χ schneiden ferner die Achse $1/F = 0$ stets sehr nahe in demselben Punkt, wie in Fig. 10 schematisch angedeutet.

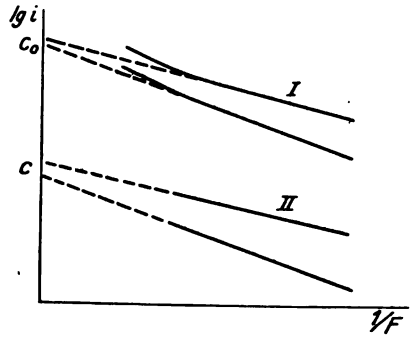


Fig. 10.

Dies hat seinen Grund natürlich darin, daß in der Grenze für unendlich starke Felder alle auf die Oberfläche auftreffenden Elektronen emittiert würden, unabhängig von der Höhe der Potentialschwelle ohne Feld. Der entsprechende Wert von lg i werde mit c_0 bezeichnet. Die Asymptote einer experimentellen Charakteristik schneide die Achse im Punkte c. Dann gilt die Beziehung (die Gleichung der Asymptote entsteht aus (45) durch Fortlassen des Gliedes mit lg F)

$$\lg S - \lg S_0 = c - c_0$$

und da nach Definition $S_0 = 1$ ist, nämlich die Flächeneinheit, so erhält man die folgende Bestimmung für die wahre emittierende Fläche S

$$S = e^{c - c_0} . \qquad (46)$$

Sie läßt sich also ebenfalls direkt aus den Beobachtungen entnehmen. Wie nun Gossling fand, besteht auch hier eine bemerkenswerte Übereinstimmung der Ergebnisse aller Beobachter, indem die Asymptoten aller experimentellen Charakteristiken (II) ebenfalls die Achse $1/F = 0$ sehr nahe in demselben Punkt schneiden. Dies bedeutet nach dem Gesagten, daß S stets sehr nahe denselben Wert hat, und zwar etwa 10^{-10} cm^2 für Wolfram. Um aber der Veröffentlichung von Herrn Gossling nicht vorzugreifen, sei von einer Wiedergabe seiner Tabellen hier abgesehen.

Es scheint auch nicht unmöglich zu sein, eine Erklärung für dies Auftreten von stets denselben β- und S-Werten, d. h. einer ganz bestimmten Struktur der emittierenden Stellen zu geben. Die Raumdichte der Elektrizität bei der Emission aus einer so kleinen Stelle ist natürlich sehr beträchtlich, und man könnte denken, daß bei der beobachteten Stromdichte die Raumladung trotz der hohen Feldstärke anfängt, sich bemerklich zu machen und damit eine größere Wirksamkeit schärferer Spitzen verhindert. Diese Frage ist jedoch noch nicht abgeschlossen und bedarf noch weiterer Untersuchung.

Es seien noch einige Worte über die sonstigen neueren Theorien der kalten Emission hinzugefügt. Houston [23] verknüpft die alte Schottkysche Idee, daß sie durch ein Herabdrücken der Potentialschwelle nach (39) zustandekommt, mit der Benutzung der auch hier zugrunde gelegten Fermi-Verteilung der Elektronen, indem er annimmt, daß ΔC größer als die Austrittsarbeit χ zu werden hat. Unsere Rechnungen zeigen aber eindeutig, daß der Durchgangseffekt durch das Potentialgebirge schon bei wesentlich geringeren Feldstärken maßgebend wird. Die Theorie von Richardson [24] dürfte in ihrer Anwendung der Quantenmechanik nicht mit der heutigen Auffassung im Einklang stehen. Dagegen sind die Überlegungen von Oppenheimer [25] sehr nahe mit den hier gebrachten verwandt. Er benutzt jedoch noch nicht das gegenwärtige Bild von der Konstitution der Metalle, so daß er nicht ganz den wahren physikalischen Sachverhalt trifft.

§ 6. Der Photoeffekt [26], [27].

Die besonderen Eigenschaften der Fermi-Verteilung ermöglichen ebenfalls, wie Fowler [26] gezeigt hat, ein zwangloses Verständnis der Haupteigenschaften des Photoeffektes an Metallen. Betrachten wir die Verhältnisse zunächst rein energetisch. Der Photoeffekt besteht bekanntlich darin, daß ein Lichtquant $h\nu$ absorbiert und dafür ein Elektron aus dem Metall ausgelöst wird. Diese Elektronen haben aber nicht eine dem $h\nu$ entsprechende kinetische Energie, sondern nach dem Einsteinschen photoelektrischen Grundgesetz höchstens eine um einen gewissen Schwellenbetrag kleinere. D. h. es gilt die Beziehung

$$\frac{m}{2} v_{\max}^2 = h\nu - \chi . \qquad (47)$$

Digitized by Google

Für $h\nu < \chi$ findet dabei überhaupt keine Emission statt. Dieser Schwellenwert χ erwies sich nun empirisch als identisch mit der Austrittsarbeit der Glühelektronenemission.

Die Tatsache der Übereinstimmung dieser beiden Energien und das Vorhandensein des Photoeffektes im gewöhnlichen Sinne nur bei metallischen Leitern lassen sich wohl nur damit erklären, wie es auch früher angenommen wurde, daß eben die Leitungselektronen für ihn verantwortlich sein müssen. Damit aber ein solches ausgelöst werden kann, muß es mindestens eine so große Energie aufnehmen, daß diese zusammen mit der kinetischen Eigenenergie ausreicht, um die gesamte Potentialdifferenz C gegen den Außenraum zu überwinden. Nun sind aber Elektronen mit einer größeren kinetischen Energie als dem kritischen Wert μ der Fermi-Verteilung in nur verschwindender Anzahl gegenüber der wesentlich temperaturunabhängigen Anzahl derer mit einer kleineren Energie vorhanden. Hängt also die Wahrscheinlichkeit der Übertragung eines Energiequantes aus der Strahlung nicht zu sehr von der kinetischen Energie der Elektronen ab, wie es wohl zu erwarten ist, so muß sich naturgemäß ein starkes Einsetzen des Photostromes ergeben, wenn die auffallende Energie $h\nu$ die Grenze $C - \mu = \chi$ überschreitet. Dies ist also die Deutung des Betrages der langwelligen Grenze des Photoeffektes. Durch ihre theoretische Begründung ist nun auch ihre Benutzung als Kriterium für das Vorliegen klarer experimenteller Verhältnisse als einwandfrei nachgewiesen. D. h. man wird behaupten können, dann die wirkliche Austrittsarbeit χ gemessen zu haben, wenn die photoelektrisch und die thermisch gefundenen Werte übereinstimmen.

Auch einige weitere Einzelheiten lassen sich bereits aus dieser groben Bilanz entnehmen. Erstens ist bei höherer Temperatur natürlich ein nicht ganz scharfer Einsatz bei der Grenzfrequenz zu erwarten, sondern einige wenige Elektronen können dann durch kleinere ν ausgelöst werden, wie es auch beobachtet wird. Dieser Effekt müßte stark temperaturabhängig sein, und es dürfte sich lohnen, danach zu suchen. Weiter ist die Breite der ganzen Ausbeutekurve, d. h. des Variationsbereichs der Geschwindigkeiten der austretenden Elektronen für ein bestimmtes $h\nu$ ebenfalls wesentlich durch die Verteilung im Innern bestimmt. Ist $h\nu < C$, so treten Elektronen aus mit einer kinetischen Energie im Außenraum zwischen o und $h\nu - \chi$. Ist aber $h\nu > C$, so sollte der Hauptteil der ausgelösten Elektronen Energien zwischen $h\nu - \chi$ und $h\nu - C$ besitzen. Natürlich können infolge sekundärer Streuprozesse auch einige noch langsamere Elektronen, als es $h\nu - C$ entspricht, vorhanden sein, doch dürfte es trotzdem möglich sein, auf diesem Wege einen unabhängigen experimentellen Wert von C zu erhalten. Daß überhaupt die ausgelösten Elektronen eine Geschwindigkeitsverteilung zeigen und nicht mit einer fest definierten austreten, kommt nicht durch Streueffekte zustande, wie man früher annehmen mußte. Es beruht vielmehr wesentlich darauf, daß die Elektronen bereits primär über einen großen Geschwindigkeitsbereich verteilt sind.

Zu einem genaueren Studium dieser Effekte ist offensichtlich ein näheres Eingehen auf den Elementarprozeß selbst notwendig. Dies ist von Wentzel ([27]) in Angriff genommen worden. Da aber seine Untersuchung quantenmechanische Hilfsmittel erfordert, die über den hier gestellten Rahmen wesentlich hinausgehen, können wir nur die Grundgedanken und Endergebnisse besprechen.

Unter dem Einfluß einer gewöhnlichen elektrischen Welle kann ein sonst keinen weiteren Kräften unterworfenes Elektron Energie nur nach den bekannten Gesetzen des Compton-Effektes aufnehmen oder abgeben. In dem Metall aber haben wir eine räumlich gedämpfte Welle, und es besteht dann auch die Möglichkeit eines lichtelektrischen Prozesses. Natürlich kommt die Dämpfung selbst durch das Mitschwingen der Elektronen zustande. Neben der durch den elektrischen Widerstand hervorgerufenen Dämpfung, die in der Jouleschen Wärme zum Ausdruck kommt, wird aber noch ein kleiner Bruchteil der Energie quantenmäßig direkt auf die Elektronen übertragen.

Wesentlich hierfür ist es nun, daß das Elektron nicht als völlig frei zu betrachten ist, sondern an das Metall als Ganzes gebunden ist, da sonst nach den Erhaltungssätzen von Energie und Impuls nur die echten Comptonprozesse möglich sind. Es genügt aber bereits die generelle Koppelung durch den Wandeinfluß, demzufolge jeder möglichen Elektronenbewegung eine stehende Schwingung der Schrödingerschen Wellen entspricht.

Die Eigenschwingungen in einem Kasten mit den Dimensionen l_1, l_2, l_3 sind nun in passender Normierung.

$$\psi(k_1, k_2, k_3) = \sqrt{\frac{8}{l_1 l_2 l_3}} \sin k_1 x \sin k_2 y \sin k_3 z, \tag{48}$$

wobei

$$k_1 = \frac{2\pi m_1}{l_1}, \quad k_2 = \frac{2\pi m_2}{l_2}, \quad k_3 = \frac{2\pi m_3}{l_3} \tag{49}$$

worin die m_i alle ganzen Zahlenwerte annehmen können. Die Energie eines durch ein solches Zahlentripel gekennzeichneten Zustandes ist dann

$$W = \frac{h^2}{8\pi^2 m}(k_1^2 + k_2^2 + k_3^2). \tag{50}$$

Digitized by Google

Der elektrische Vektor im Metall sei gegeben durch

$$\mathfrak{E}\, e^{-\alpha x} \cos 2\pi\left[\nu t - (\mathfrak{K}\mathfrak{r})\right]. \tag{51}$$

α ist der Absorptionsindex, $\frac{\mathfrak{K}}{2\pi}$ der Impulsvektor des eindringenden Lichtes, $\mathfrak{E}$ der Amplitudenvektor. Dann wird durch die Störung infolge dieser Welle eine Übergangswahrscheinlichkeit in einen anderen Quantenzustand hervorgerufen, der durch das Tripel $\mathfrak{k}_1, \mathfrak{k}_2, \mathfrak{k}_3$ charakterisiert sei, und zwar sind Anfangs- und Endzustand durch die Beziehung

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m}(\mathfrak{k}_1^2 + \mathfrak{k}_2^2 + \mathfrak{k}_3^2) = \frac{h^2}{8\pi^2 m}(k_1^2 + k_2^2 + k_3^2) + h\nu \tag{52}$$

verknüpft. Mit anderen Worten, es kann ein Lichtquant absorbiert werden. Ferner gelten auch noch die Impulsrelationen

$$\mathfrak{k}_y = -\mathfrak{K}_y + k_y; \quad \mathfrak{k}_z = -\mathfrak{K}_z + \mathfrak{k}_z. \tag{53}$$

Da aber für die in Betracht kommenden Schwingungszahlen und Elektronengeschwindigkeiten die Lichtimpulse $h|\mathfrak{K}|$ sehr viel kleiner als die Elektronenimpulse $h|\mathfrak{k}|$ sind, so sind erstere in (53) neben den letzteren zu vernachlässigen. D. h. die ganze Lichtenergie $h\nu$ wird von der x-Komponente der Bewegung aufgenommen, und es ist nach (52) näherungsweise

$$\mathfrak{k}_x = \sqrt{k_x^2 + \frac{8\pi^2 m \nu}{h}}. \tag{54}$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß in der Zeiteinheit ein solcher Prozeß stattfindet, ist nun nach Wentzel näherungsweise

$$Z = \frac{1}{l_1}\frac{16\pi^3 m e^2}{h_2}\left(\frac{h}{3\pi^2 m \nu}\right)^4 \frac{k_x^2}{\mathfrak{k}_x}(\mathfrak{E}_x^2\mathfrak{k}_x^2 + \mathfrak{E}_y^2\mathfrak{k}_y^2 + \mathfrak{E}_z^2\mathfrak{k}_z^2) \tag{55}$$

wobei die $\mathfrak{k}$ durch (53) und (54) bestimmt sind. Summiert man nun diese Wahrscheinlichkeiten über alle Elektronen der Fermi-Verteilung, so bekommt man die Gesamtzahl der in der Zeiteinheit im Innern lichtelektrisch ausgelösten Elektronen. Es wird nun ferner angenommen, daß diejenigen emittiert werden, deren Energie zur Überwindung der Potentialschwelle C an der Oberfläche ausreicht. Hierbei werden also etwaige Streuungen vor dem Austritt vernachlässigt, so daß der berechnete Strom nur eine obere Grenze darstellt. Da aber die freie Weglänge der Elektronen groß ist, und die Reflexion an der Oberfläche nach § 3 nur gering, so dürfte der Fehler für das qualitative Bild, und mehr kann vorläufig doch nicht erreicht werden, nicht viel ausmachen.

Durch Ausführung dieser Summation, wobei er sich auf die Verteilung für $T = 0$ beschränkt, was für nicht zu hohe Temperaturen zulässig ist, findet Wentzel folgende Näherungsausdrücke für den gesamten Photostrom für die Flächeneinheit:

$$i = \begin{cases} \dfrac{2e^3}{15\pi h^2}\,\nu^{-1/2}\bar{\nu}^{3/2}\left\{(\mathfrak{E}_x^2 + \dfrac{1}{14}\dfrac{\bar{\nu}}{\nu}[3\mathfrak{E}_x^2 + 2\mathfrak{E}_y^2 + \mathfrak{E}_z^2]\right\} & \text{für } h\nu > C \\ \dfrac{2e^3}{15\pi h^2}\left\{\nu^{-1/2}[\bar{\nu}^{3/2} - (\nu_C - \nu)^{3/2}]\,\mathfrak{E}_x^2 + \dfrac{\nu^{-1/2}}{14}[\nu^{1/2} - (\nu_C - \nu)^{1/2}][3\mathfrak{E}_x^2 + 2\mathfrak{E}_y^2 + 2\mathfrak{E}_z^2]\right\} & \\ \qquad\qquad \text{für } C > h\nu > \chi. & \\ 0 \quad \text{für } h\nu < \chi. & \end{cases} \tag{56}$$

Hierin ist $\bar{\nu} = \mu/h$ eine Frequenz, deren Energie gleich der maximalen Nullpunktsenergie ist, und $\nu_C = C/h$ eine solche, die gerade der ganzen Potentialschwelle C entspricht.

Die Formeln (56) geben nun qualitativ die vorliegenden Verhältnisse sehr gut wieder. Zunächst hat man die drei Spektralbereiche zu unterscheiden, und zwar wird

$$\begin{aligned} &\text{für } h\nu > C: && i \text{ proportional zu } \nu^{-1/2} \\ &\text{„ } C > h\nu > \chi: && i \text{ „ zu } \nu^{-1/2}\left|1 - \left(\frac{\nu_C - \nu}{\nu}\right)^{3/2}\right| \\ &\text{„ } \chi > h\nu: && i = 0. \end{aligned} \tag{57}$$

Im zweiten Bereich hat also die Ausbeute ein Maximum. Lediglich bei den Alkalien fällt jedoch dieses Gebiet in den sichtbaren Teil des Spektrums oder das nahe Ultraviolett, so daß nur bei diesen das Maximum beobachtet werden kann. Es ist aber zu erwarten, daß auch für andere Metalle ein Absinken des lichtelektrischen Effektes für sehr kurzwelliges Licht stattfindet. Es sind z. B. die den Werten ν_c, $\bar{\nu}$, ν_0 (Grenzfrequenz) entsprechenden Wellenlängen in $\mu\mu$ für

	λ_c	$\bar{\lambda}$	λ_0
Na	249	393	680
Cu	111	176	266

Digitized by Google

Diese Werte sind berechnet aus den beobachteten Werten für die Austrittsarbeit χ und dem theoretischen Wert von μ nach Formel (9) unter Annahme der Abspaltung eines Leitungselektrons pro Atom.

Für die Abhängigkeit von der Lage des elektrischen Vektors bestehen analoge Verhältnisse. Solange $\nu > \bar{\nu}$, überwiegt in (56) das Glied mit $\mathfrak{E}_x^2$, außer natürlich wenn $\mathfrak{E}_x = 0$ wird. D. h. es ist in dem letzteren Fall ein ausgeprägtes Minimum der Emission zu erwarten. $\bar{\nu}$ rückt aber, wie gesagt, nur für die Alkalien in das sichtbare Gebiet. Nach (9) ergeben sich z. B. die folgenden Werte der entsprechenden λ (in $\mu\mu$) für die einwertigen Metalle

Li	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*	*Cμ*	*Ag*	*Au*
$\bar{\lambda}$ 263	393	605	698	815	176	225	224.

Es wird daher der Photoeffekt im Sichtbaren bei den Alkalien (mit eventueller Ausnahme von *Li*) stark, bei den Edelmetallen aber nur unwesentlich richtungsempfindlich sein.

Die optimale Ausbeute berechnet Wentzel zu etwa ein Elektron auf 1000 Lichtquanten, was für den selektiven Photoeffekt größenordnungsmäßig stimmt.

Im einzelnen ist die Theorie natürlich noch sehr roh, und vielleicht auch in ihren Grundlagen nicht frei von Bedenklichkeiten, da die rein formale Einführung der Dämpfung unzulässig sein könnte. Es dürfte daher auch wenig Sinn haben, die erhaltenen Formeln z. B. in Hinblick auf die Geschwindigkeitsverteilung der austretenden Elektronen genauer zu diskutieren. Es scheint aber doch sehr wesentlich zu sein, daß die Erklärung des selektiven Photoeffektes, d. h. das besondere Verhalten der Alkalien gegenüber der Lage des elektrischen Vektors und das Auftreten eines Ausbeutemaximums bei ihnen, keine grundsätzlich neue Annahmen über Oberflächenschichten oder dgl. erfordert. Natürlich können und werden diese auch eine Rolle spielen, aber für das prinzipielle Verständnis der Grundvorgänge scheinen sie nicht erforderlich zu sein.

§ 7. Der Einfluß von Oberflächenschichten (5), (8).

Wie schon in § 4 bemerkt wurde, muß für die Formel (35) für die Glühelektronenemission theoretisch eine sehr allgemeine Gültigkeit erwartet werden. Da die Zahl der auf die Oberfläche auftreffenden Elektronen von großer Geschwindigkeit jedenfalls unabhängig von der speziellen Beschaffenheit der Oberfläche selbst ist, so müssen sich also alle Abweichungen von dem einfachen Verlauf (36) auf das Konto des Reflexionskoeffizienten $\bar{D}$ (34) schieben lassen. (Eine weitere Möglichkeit wäre allerdings auch eine Inkonstanz von $C - \mu$, auf die wir noch zurückkommen.) Dies scheint nun in der Tat in sehr weitgehendem Maße möglich zu sein.

Zunächst ist nach (35) und (36) die Glühelektronenkonstante A

$$A = \frac{4\pi m e k^2}{h^3} \bar{D} = A_0 \bar{D}, \qquad (58)$$

wobei dann A_0 eine universelle, von keinen Materialeigenschaften abhängige Konstante ist mit dem numerischen Wert 120,4 $\frac{\text{Amp}}{\text{cm}^2}$. (Der Wert ist gegenüber den älteren Angaben von v. Laue und Dushman verdoppelt infolge der Berücksichtigung des Quantengewichtes 2 eines Elektronenzustandes wegen des Spins.) Nun haben Richardson (28) und neuerdings Du Bridge (29) auf eine anscheinend systematische Variation von A hingewiesen. Es soll nämlich lg A eine lineare Funktion der Austrittsarbeit χ sein:

$$\lg A = \xi + \eta\chi, \qquad (59)$$

wo ξ und η Konstanten sind. Diese Relation ist dabei folgendermaßen zu verstehen. Unterwerfen wir ein bestimmtes Metall, z. B. Wolfram oder Platin, verschiedener Oberflächenbehandlung, so bekommt man Variationen der Emission, und zwar derart, daß bei zunehmender Reinigung der Wert von χ ansteigt bis zu einem Grenzwert für das vollkommen reine Metall. Diesem Anstieg läuft nun stets auch eine systematische Änderung von A parallel, und zwar in der in (59) angegebenen Weise, daß A gleichzeitig mit χ wächst. Bei Wolfram und Molybdän erreicht A hierbei schließlich den von der Theorie geforderten Wert (wie schon in § 4 erwähnt, ist die A-Bestimmung ihrer Natur nach nie sehr genau), dagegen bei Platin einen wesentlich höheren. Da für dieses besondere Verhältnisse vorzuliegen scheinen, die weiter unten besprochen werden, sehen wir zunächst von diesem Fall ab.

Wesentlich ist also beim Vorhandensein von Verunreinigungen ein gleichzeitiges Herabsetzen von A und χ. Die Überlegungen des § 3 legen nun einen Potentialverlauf nahe, der gerade dieses Verhalten wiedergibt, nämlich einen Verlauf mit einer Erhebung, wie in Fig. 5 skizziert war. Für die Austrittsarbeit ist dann der asymptotische Wert C des Potentials maßgebend, d. h. es ist $\chi = C - \mu$. Die Erhebung über diesen Betrag bedingt aber eine wesentliche Erhöhung der Reflexion, d. h. eine Verkleinerung des Transmissionskoeffizienten $\bar{D}$ mit sich.

Ein derartiger Potentialverlauf ist nun auch physikalisch durchaus verständlich, ja sogar von vorneherein zu erwarten. Denn er bedeutet offenbar nichts anderes als eine elektrische Doppelschicht in der Oberfläche mit der positiven Seite

Digitized by Google

nach außen, d. h. eine positive Aufladung der Oberfläche mit der durch sie influenzierten negativen Ladung an der Innenseite. Das Vorhandensein solcher Oberflächenladungen ist ja auch experimentell direkt bestätigt, und z. B. auch von Bridgman [30] diskutiert und theoretisch gefordert worden. Ihr Zustandekommen ist so zu verstehen, daß eine Schicht aus einem mehr elektropositiven Stoff als das Grundmaterial vorhanden ist, die also leichter Elektronen abgeben kann, und sich dementsprechend positiv auflädt, wenn sie mit dem Grundmaterial im Gleichgewicht steht.

Um die Verhältnisse bequemer zu übersehen, nehmen wir zunächst einen idealisierten rechteckigen Potentialquerschnitt (siehe Fig. 6, § 3), der für die qualitative Diskussion bereits alles Wesentliche liefert. Die Formeln hierfür sind bereits in § 3 (27a—c) gegeben worden. Für den mittleren Transmissionskoeffizienten $\bar{D}$ (siehe (34)) sind nun verschiedene Verhaltungsweisen möglich je nach den Größenverhältnissen von $e^{-(B-C)/kT}$ und $e^{-2\varkappa l(B-C)^{1/2}}$. Für $W \geqq B$ ist nach den Ausführungen von § 3 $D(W)$ sehr nahe gleich 1. Die Beiträge dieser Energien zu dem Integral (34) für D sind daher von der Größenordnung $e^{-(B-C)/kT}$.

Für $W = C + \varepsilon$, wo $\varepsilon \ll (B - C)$, folgt andererseits aus (27a) mit genügender Annäherung

$$D(W) = \frac{16(\varepsilon C)^{1/2}}{B} e^{-2\varkappa l(B-C)^{1/2}} \qquad (60)$$

Sind nun die Beiträge dieses Bereiches überwiegend, d. h. ist der Anteil der Elektronen, die infolge ihrer größeren Energie über die Potentialerhebung hinwegfliegen, wesentlich kleiner als der, die durch diese hindurch gehen, so erhält man ein $\bar{D}$, das nicht wesentlich von der Temperatur abhängt, wie es für die Gültigkeit einer Emissionsformel nach (36) notwendig ist. Und zwar finden wir nach (34) und (60)

$$\bar{D} = \frac{16}{B(B-C)} \int_0^{(B-C)/kT} [kTx(C + kTx)]^{1/2} (B - C - kTx) e^{-2\varkappa l(B-C-kTx)^{1/2} - x} dx + R, \qquad (61)$$

wo der Rest R als das Integral von $(B - C)/kT$ bis ∞ von der Größenordnung $e^{-(B-C)/kT}$ ist, da dort $D(W) = 1$ wird. In der Nähe von $W = B$ ist an sich die Näherung (60) nicht mehr gültig, doch ist unter unseren Voraussetzungen der Beitrag dieses Gebietes zu dem Integral unwesentlich. (61) läßt sich in der üblichen Weise genähert auswerten (vgl. z. B. die Ableitung von (42) aus (41)), und unter der obigen Voraussetzung

$$e^{-(B-C)/kT} \ll e^{-2\varkappa l(B-C)^{1/2}} \qquad (62)$$

erhält man so

$$\bar{D} = \frac{8(\pi kTC)^{1/2}}{B} e^{-2\varkappa l(B-C)^{1/2}}. \qquad (63)$$

Für einen abgerundeten Potentialverlauf kann dies wieder nach § 3 durch

$$\bar{D} = \frac{8(\pi kTC)^{1/2}}{B} e^{-2\varkappa \int (U-C)^{1/2} dx} \qquad (64)$$

ersetzt werden.

Die Temperaturabhängigkeit von (63) bzw. (64) ist ohne Bedeutung, da experimentell doch nicht zwischen einem Exponenten 2 oder 2,5 von T in Formel (36) unterschieden werden kann.

Zum Vergleich mit der empirischen Relation (59) ist zu bemerken, daß $(B - C)$ die Abnahme der Austrittsarbeit infolge der Oberflächenschicht ist. Natürlich könnte durch die Anwesenheit der Doppelschicht auch das Maximum B des Potentialverlaufes gegenüber dem ungestörten Wert herabgedrückt sein. Das ist aber ersichtlich für das Folgende nicht wesentlich. (59) läßt sich daher auch in der Form

$$\lg A = \xi - \eta \Delta\chi = \xi - \eta (B - C) \qquad (65)$$

schreiben. Aus (58) und (63) bzw. (64) folgt nun

$$\lg A = \xi - 2\varkappa (B - C)^{1/2} l, \qquad (66)$$

bzw. allgemeiner

$$\lg A = \xi - 2\varkappa \int_0^l (U - C)^{1/2} dx. \qquad (67)$$

Infolge der Ungenauigkeit der experimentellen Bestimmung von A darf man wohl behaupten, daß (66) bzw. (67) eine vollkommen befriedigende Erklärung von (65) geben. Man kann eben über lg A empirisch nur sagen, daß es mit einer Potenz von $(B - C)$ nahe der Einheit variiert, und das wird durch (66) bzw. (67) gerade geliefert. Diese Ausdrücke werden selbst auch stärker als mit der Potenz $1/2$ von $\Delta\chi$ gehen, wenn die Dicke der Doppelschicht mit $\Delta\chi$ anwächst.

Als Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Theorie ist stets festzuhalten, daß sie nur dann Gültigkeit beanspruchen kann, wenn einerseits die photoelektrische Austrittsarbeit mit der glühelektrisch gemessenen übereinstimmt, und andererseits die Emission durch eine Formel (36) über ein genügend weites Temperaturintervall dargestellt wird. In diesem Fall werden wir also schließen dürfen, daß die Wirkung der Oberflächenschicht in der Bildung einer einfachen elektrischen Doppelschicht in der Oberfläche besteht. Natürlich sind kompliziertere Verhaltungsweisen durchaus möglich, entsprechend mannigfachen einzelnen Beobachtungsergebnissen, doch dürfte es gegenwärtig noch kaum Wert haben, diese genauer zu diskutieren.

Digitized by Google

Was die numerischen Verhältnisse betrifft, so ist bereits gesagt worden, daß für Wolfram bei möglichst guter Reinigung schließlich recht genau der theoretische Wert für A erreicht wird. Für den Fall von Thoriumschichten sind nun die Werte der Potentiale und von A besonders genau bekannt ([31]). Es läßt sich dabei nach (60) die Dicke l der Doppelschicht genähert berechnen ([5]). Mit den Werten $\bar{D} = 0{,}05$, $\Delta\chi = 1{,}91$ Volt, $T = 1500^0$, $B = 16$, $C = 14{,}09$ Volt (es kommt auf die genauen Werte der letzteren nicht sehr an), findet man eine Dicke von $l = 2{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm. D. h. die Schicht kann nur monomolekular sein, wie es ja nach den bekannten Untersuchungen von Langmuir ([32]) der Fall ist. Für Platin kommt nach den Messungen von Du Bridge ([29]), die von Fowler ([8]) diskutiert worden sind, ein etwas größerer Wert, nämlich 10^{-7} cm heraus. Dies scheint aber durchaus vernünftig, da die Doppelschicht in diesem Fall von Gasresten oder dgl. herrührt.

Soweit lassen sich diese Erscheinungen also recht befriedigend mit unserer Theorie erfassen. Es sind aber auch Fälle bekannt, in denen der Wert von A beträchtlich den theoretischen Maximalwert überschreitet. Eine wirkliche Schwierigkeit liegt natürlich nur dann vor, wenn man sicher ist, daß die oben erwähnten Bedingungen für die Gültigkeit der Theorie erfüllt sind. Ändert sich nämlich die Potentialverteilung in der Oberfläche in anderer Weise, so ist es durchaus möglich, daß die Emission sich in einem kleinen Intervall zwar durch eine Formel (36) darstellen läßt, sich in Wirklichkeit D und χ aber selbst mit der Temperatur ändern. Wie schwer es auch praktisch ist, klare Verhältnisse zu erhalten, zeigen die teilweise sehr abweichenden Resultate verschiedener Beobachter.

Genügend sichere Bedingungen scheinen von derartigen Messungen, die ein zu großes A ergeben, nur bei Du Bridge ([29]) an Platin vorzuliegen. Er erhielt nach fortgesetzter Hitzebehandlung einen Grenzwert für χ von etwa 6,5 Volt sowohl nach dem Photoeffekt wie auch nach der Glühemission. Dabei war aber der Wert von A bis auf etwa das 100fache des theoretischen angewachsen. Sind diese Werte wirklich reell, so kommen auf dem Boden der vorliegenden Theorie folgende Erklärungsmöglichkeiten in Betracht.

Zunächst kann die wirklich emittierende Oberfläche größer sein als die makroskopische Oberfläche. Es wäre natürlich gewagt, auf eine so bedeutende Vergrößerung allein aus der Elektronenemission zu schließen, aber derartige Effekte sind ja auch auf ganz unabhängigen anderen Wegen gefunden worden. Es seien hier nur die Untersuchungen von Bowden und Rideal ([33]) über die Adsorption von Wasserstoff genannt, die für Silber, Nickel und Platin, solche Oberflächenvergrößerungen fanden. Es ist auch sehr plausibel, daß gerade durch die heftige Entgasung die Oberfläche zerstört wird, und eine schwammartige Struktur erhält. Allerdings ist zu beachten, daß ein großer Teil einer solchen Oberfläche sich in tiefen Höhlungen befinden muß, in die das äußere Feld zur Erzeugung der Sättigung nicht eindringen kann, und die daher keinen nennenswerten Beitrag zur Emission liefern werden, so daß es unwahrscheinlich erscheint, daß die ganze Vergrößerung von A auf diesen Effekt zurückzuführen ist.

Weitere Möglichkeiten zur Erklärung bietet noch eine Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit χ bzw. von C selbst, auf die insbesondere Schottky ([14]) hingewiesen hat. Da χ im Exponenten auftritt, so hat bereits eine sehr kleine Änderung einen merklichen Effekt. Da aber für reines Wolfram z. B. die Formel (35) mit konstantem $C - \mu$ für ein großes Temperaturintervall sichergestellt ist, möchten wir nicht erwarten, daß dieser Effekt für die Emission von wirklich reinen Metalloberflächen eine große Rolle spielt. Wohl aber mag die Struktur von Oberflächenschichten sehr durch die Temperatur beeinflußt werden, so daß bei Vorhandensein solcher die Verhältnisse viel komplizierter werden können. Was nun speziell den Fall des Platins betrifft, so berechnet Fowler, daß um den beobachteten Wert von A aus einer Änderung an χ zu erhalten, man eine Beziehung $\chi = \chi_0 - \alpha k T$ anzunehmen hätte, wo χ_0 temperaturunabhängig ist, und $\alpha = 4{,}79$ würde, d. h. eine Differenz von etwa 0,12 Volt für die Austrittsarbeiten für Zimmer (300^0) und Glühtemperatur (1500^0). Wenn dies auch für ein reines Metall als ziemlich viel erscheint, so dürfte vielleicht eine Kombination dieses Effektes und der Oberflächenvergrößerung ausreichen, da dann jeder Teileffekt nur eine Zehnerpotenz auszumachen brauchte, was wohl innerhalb der Grenze des Zulässigen bleibt. Wenn also auch das Platinproblem noch nicht als völlig geklärt angesehen werden kann, so besteht jedenfalls auch kein Grund zu der Annahme, daß es zu einem Widerspruch mit der Theorie führen muß.

Die Möglichkeit einer beträchtlichen Temperaturvariation von Oberflächenschichten erschwert auch die Prüfung z. B. der Gleichheit der photo- und der glühelektrischen Austrittsarbeiten, da diese Messungen in einem anderen Temperaturgebiet gemacht werden müssen. Der Transmissionskoeffizient ist natürlich in gleicher Weise für die Photoemission maßgebend, und dürfte auch dort den größten Teil der Oberflächeneinflüsse erklären. Bei den niedrigeren Temperaturen, die hier in Betracht kommen, sind letztere

Digitized by Google

natürlich gerade um so schwerer experimentell auszuschalten.

Eine direkte Prüfung der Theorie der Oberflächenschichten (bei der allerdings auch gerade die eben erwähnten Schwierigkeiten in Betracht zu ziehen wären) ließe sich durch die Messung der Reflexion von langsamen Elektronen von außen durchführen. Nach den Ergebnissen des § 3 gilt ja die thermodynamisch notwendige Beziehung, daß der Reflexionskoeffizient für Elektronen gleicher Gesamtenergie (d. h. kinetische plus potentieller) derselbe ist, ob sie von innen oder von außen kommen. Die kinetische Energie für zu vergleichende Elektronen ist dementsprechend im Innern um den Betrag C größer. Natürlich kommen, und das ist die Hauptschwierigkeit, nur ganz langsame Elektronen in Betracht, deren kinetische Energie eben der der Glühelektronen entspricht, d. h. einem kT von 1000° bis 2000°, also etwa 0,2 Volt. Es wäre aber sehr wünschenswert, daß trotzdem einmal derartige Versuche gemacht würden.

Schlußbemerkungen.

Die neuen Ansätze zur Theorie der Metallelektronen ermöglichen, wie hier zu zeigen versucht wurde, eine sehr vollständige Erfassung aller Emissionsvorgänge. Es ist wohl nicht zu viel, zu behaupten, daß sie überall dort zu einer vernünftigen Deutung geführt haben, wo einigermaßen klare Verhältnisse vorliegen. Hierin möchte ich umgekehrt eine der Hauptstützen für diese Vorstellungen selbst erblicken. Vor allem erscheint mir die charakteristische Form der Fermi-Verteilung, nämlich das Vorhandensein schneller Elektronen bis zu einem gewissen Grenzwert auch bei tiefen Temperaturen und eine daran anschließende quasi Maxwellsche Verteilung einer sehr viel geringeren Zahl mit noch größerer Energie, als ganz zweifelsfrei erwiesen. Nur so lassen sich die Zusammenhänge zwischen Glühemission, Feldemission und Photoeffekt wirklich verstehen. Im einzelnen sind natürlich noch manche Verbesserungen möglich und notwendig. Die Theorie liefert aber schon in ihrer jetzigen Form ein fest umrissenes Schema, in das alle Vorgänge einzuordnen sind, und ich möchte glauben, daß sie auch für die Diskussion der Experimente auf deren Schwierigkeiten hier wiederholt hingewiesen worden ist, sich als ein zuverlässiger Leitfaden erweisen wird.

Literaturverzeichnis.

1) W. Pauli jr., Zeitschr. f. Phys. **41**, 81, 1927.
2) A. Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. **47**, 1, 1928; Naturw. **15**, 825, 1927; **16**, 374, 1928. Für die theoretischen Grundlagen siehe auch L. W. Nordheim, Roy. Soc. Proc. A. **119**, 689, 1928.
3) F. Bloch, Zeitschr. f. Phys. **52**, 555, 1928.
4) Siehe z. B. P. W. Bridgman Rep. Congr. Solvay 1924.
5) Lothar Nordheim, Zeitschr. f. Phys. **46**, 833, 1928.
6) R. H. Fowler und L. Nordheim, Roy. Soc. Proc. A. **119**, 173, 1928.
7) L. W. Nordheim, Roy. Soc. Proc. A. **121**, 626, 1928.
8) R. H. Fowler, The thermionic emission constant A. Roy. Soc. Proc. A, **122**, 36, 1929.
9) H. Bethe, Ann. d. Phys. **87**, 55, 1928.
10) Siehe z. B. die Zusammenfassung von Rosenfeld und Witmer, Zeitschr. f. Phys. **49**, 736, 1928.
11) Näheres über die Schrödingersche Theorie, und insbesondere ihrer Interpretation bei aperiodischen Prozessen siehe z. B. in dem Bericht von G. Wentzel, Physik. Zeitschr. **29**, 321, 1928.
12) H. Jeffreys, Proc. London Math. Soc. (2) **23**, 428, 1924.
13) Siehe z. B. H. Faxén und J. Holtsmark, Zeitschr. f. Phys. **45**, 307, 1927.
14) Hinsichtlich der älteren Theorien und Resultate und die thermodynamische Behandlung der Emissionsvorgänge sei auf die Zusammenfassungen von v. Laue Handb. d. Radiologie Bd. V, S. 452—480, Leipzig 1925 und W. Schottky, Handb. d. Experimentalphysik Bd. 13, S. 1 bis 281, Leipzig 1928 verwiesen.
15) H. Bethe, Naturw. **15**, 787, 1927; **16**, 333, 1928. Ferner L. Rosenfeld und E. E. Witmer (10). Allerdings sind die aus den Messungen von Rupp, Ann. d. Phys. **85**, 981, 1928 entnommenen Werte für den Brechungsindex für Elektronenwellen nicht brauchbar, da Rupp nach G. P. Thomson, Phil. Mag. (7) **6**, 939, 1928, bei der Interpretation seiner Resultate ein Fehler unterlaufen ist.
16) W. Schottky, Zeitschr. f. Phys. **14**, 80, 1923.
17) W. Pfordte, Zeitschr. f. Phys. **49**, 46, 1928.
18) N. A. de Bruyne, Proc. Roy. Soc. A. **120**, 423, 1928.
19) Millikan und Eyring, Phys. Rev. 27, 51, 1926; Millikan und Lauritzen, Proc. Nat. Acad. Sci. **14**, 45, 1928.
20) N. A. de Bruyne, Proc. Camb. Phil. Soc. 1928, 518.
21) Nach einer freundlichen brieflichen Mitteilung von Herrn Gossling aus früher veröffentlichten Messungen: B. S. Gossling, Phil. Mag. I, 609, 1926.
22) Siehe z. B. Eyring, Mackeown u. Millikan, Phys. Rev. **31**, 900, 1928.
23) W. V. Houston, Zeitschr. f. Phys. **47**, 33, 1928.
24) O. W. Richardson, Roy. Soc. Proc. A, **117**, 719, 1928.
25) J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **31**, 66, 1928; ferner Proc. Nat. Acad. Sci. **14**, 363, 1928.
26) R. H. Fowler, Roy. Soc. Proc. A. **118**, 229, 1928.
27) G. Wentzel, Sommerfeld Festschrift, 79, 1928.
28) O. W. Richardson, Roy. Soc. Proc. A, **91**, 524, 1925.
29) L. A. Du Bridge, Phys. Rev. **31**, 236, 1928; Proc. Nat. Acad. Sci. **14**, 789, 1928.
30) P. W. Bridgman, Phys. Rev. **14**, 306, 1919; **31**, 90, 862, 1928.
31) S. Dushman und J. Ewald, Phys. Rev. **29**, 854, 1927.
32) J. Langmuir, Phys. Rev. **22**, 357, 1923.
33) Bowden und Rideal, Roy. Soc. Proc. A. **120**, 59 und 80, 1928.

(Eingegangen 15. Januar 1929.)

Digitized by Google

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Beitrag zur Herstellung konstanter Schwingungsfrequenzen eines Röhrengenerators.

Von Fritz Maske.

Der Röhrengenerator wird in den letzten Jahren in vielen Fällen für Meßzwecke benutzt. Hierbei kommt es darauf an, die Schwingungen eventuell für mehrere Stunden völlig konstant zu halten. Speziell in dem Überlagerungsverfahren zweier hochfrequenter Schwingungen nach L. Pungs und G. Preuner (1) und nach J. Herweg (2) haben wir z. B. eine Apparatur, die es gestattet, äußerst kleine Kapazitätsänderungen zu messen. So wurden auf Veranlassung von Herrn Prof. F. Krüger einige Messungen der Dielektrizitätskonstanten von Gasen (14) und Metalldämpfen im hiesigen Institut ausgeführt. Da das Überlagerungsverfahren viel für Meßzwecke benutzt wird (s. Lit. (1), (2), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (15)), so dürfte es nützlich sein, die Bedingungen anzugeben, unter denen es möglich ist, den unangenehmsten Fehler der Apparatur, die Inkonstanz der Schwingungsfrequenz, durch eine geeignete Schaltung auf ein Mindestmaß herunterzudrücken. Im folgenden wird insbesondere der Einfluß der Größe des Anodenkondensators und der Heizstromstärke der Röhre auf die Frequenzkonstanz näher untersucht.

Beim Einschalten eines Röhrengenerators beobachtet man stets eine anfängliche starke Frequenzänderung, die allmählich geringer wird. Ändert man die Heizstromstärke, so tritt wieder eine entsprechende Frequenzänderung auf, desgleichen bei Verwendung von frisch geladenen oder stärker entladenen Akkumulatoren, eine Erscheinung, die schon häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen ist (s. l. c. (3), (7), (5), (6), (14)). Als Mittel, die Heizstromänderungen von geringem Einfluß auf die Frequenz der Schwingungskreise zu halten, wird von F. Strekker (3) eine schwache Heizung der Röhren als günstig berechnet und gefunden. Nach den Untersuchungen von E. Grüneisen und E. Merkel (6) ist ein Blockkondensator von 0,5 μF in der Gitterzuleitung günstig. Die von mir angestellten Messungen erweitern diese Beobachtungen in anderer Richtung. Durch die aus meinen Untersuchungen sich ergebenden Bedingungen wird erreicht, daß selbst bei einer Heizstromänderung um ca. 10 Proz. die Frequenz der Schwingungen bis in die siebente Dezimale, d. h. auf $10^{-5}\,\%$ konstant bleibt, während unter ungünstigeren Bedingungen eine Änderung der Stromstärke um nur 0,2 % eine Frequenzänderung bewirkt, welche die Messung der Dielektrizitätskonstanten eines Gases, wie z. B. Luft, illusorisch macht. Wie nämlich die Untersuchungen von R. Jaeger und A. Kußmann (4) gezeigt haben, treten selbst bei Anwendung von Akkumulatoren mit reichlich großer Kapazität dauernd geringe Spannungsverminderungen auf. Durch eigene Versuche konnte diese Beobachtung bestätigt werden.

Als Versuchsanordnung war die zur Messung von Gasen (14) benutzte Apparatur nach geringen Abänderungen geeignet: Zwei Schwingungskreise (Fig. 1) überlagern sich, wirken auf einen lose gekoppelten Audionkreis ein und ergeben im angeschlossenen Verstärker einen Überlagerungs-

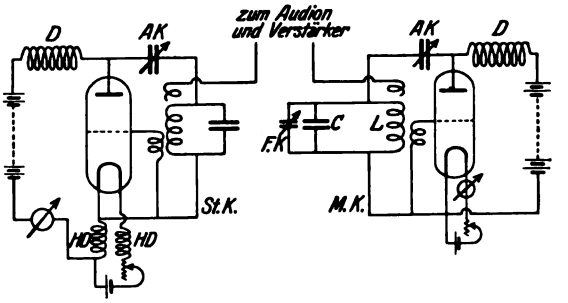


Fig. 1.

ton, der mit einem Stimmgabelton verglichen wird. Der eine Schwingungskreis wird konstant gehalten (Standardkreis *StK*) und im zweiten Kreise (Meßkreis *MK*) werden durch den Heizstrom und den Anodenkondensator die Frequenzänderungen vorgenommen. Diese können im parallel geschalteten und geeichten Feinkondensator *FK* kompensiert und gemessen werden. In der Fig. 1 ist der Meßkreis *MK* ausführlicher gezeichnet. Es handelt sich um die induktive Rückkoppelung des Gitters und die kapazitive Schaltung der Röhre an den Schwingungskreis über den variablen Anodenkondensator *AK*. Die Anodenbatterie liegt also parallel zur Röhre und ist durch die Drosseln (*D*) von ca. 10000 Windungen angeschlossen. Für einzelne Versuche wurde auch die Heizbatterie durch geeignete Spulen abgedrosselt. Die Spannungen und Stromstärken der Anode und Heizung wurden durch Drehspulgalvanometer gemessen. Als Röhren wurden solche der Type *RE* 97 von Telefunken benutzt. Zur Erzielung einer großen Empfindlichkeit wurden, wie bei früheren Messungen, die hinreichend kleinen Wellenlängen von 100 m benutzt. Für die notwendigen Vorsichtsmaßregeln, wie erschütterungsfreien Aufbau, Vermeiden von Temperatur-

Digitized by Google

schwankungen und Körperkapazität, war natürlich gesorgt.

Um sogleich ein Bild von dem Zweck der Untersuchungen zu erhalten, sei auf die Kurven der Fig. 2 hingewiesen. Als Abszisse ist die Heizstromstärke der Röhre des Meßkreises aufgetragen, als Ordinate die Verschiebung des geeichten Kondensators, die notwendig war, um die durch die verschiedenen Heizstromstärken entstandenen Frequenzänderungen des Meßkreises zu kompensieren. In den ausgezogenen Kurven a der Fig. 2 ist die Größe des Anoden-

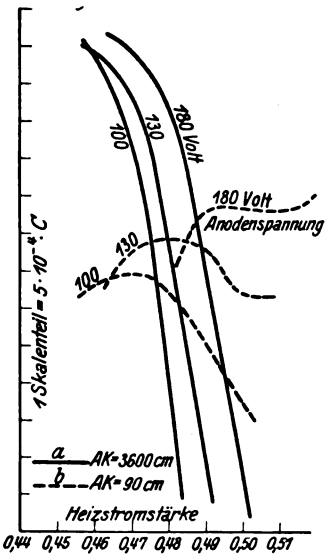


Fig. 2.

kondensators zu 3600 cm gewählt, in den gestrichelten Kurven *b* zu 90 cm. Die Frequenzänderungen betragen im Falle a mehrere Prozent (!) der Kondensatorkapazität *C*, im Falle b bei der gleichen Heizstromänderung weniger als 10^{-4} Proz. *C*, wie z. B. für die Kurve b bei 180 Volt im Bereich zwischen 0,490 und 0,510 Amp., also bei der normalen Heizstromstärke. Die Versuche wurden auf Grund von Beobachtungen an dem verschiedenen Verhalten der beiden Schwingungskreise der Fig. 1 angestellt. Obgleich die Anordnungen der beiden Kreise analog gebaut waren, machten sich die Heizeinflüsse verschieden stark bemerkbar. Auch stimmten die Beobachtungen nicht mit den sonst angegebenen Vorsichtsmaßregeln, wie starker Unterheizung der Röhren, überein, so daß es zweckmäßig schien, die Abweichungen aufzuklären.

Der Gedankengang zur Klärung dieser Abhängigkeit war folgender: Die Röhre wurde aufgefaßt wie ein kapazitiver und gleichzeitig Ohmscher Widerstand *R* (s. Fig. 3), der parallel zum Schwingungskreis *LC* liegt, jedoch in Reihe mit dem Anodenkondensator *AK* und durch diesen mit dem Schwingungskreise mehr oder weniger fest gekoppelt wird. Ein Ersatzschema für diese Schaltung sieht demnach folgendermaßen aus (Fig. 3).

Von zwei hintereinandergeschalteten Kondensatoren ist bei einer Kapazitätsänderung beider Kondensatoren um den gleichen Betrag die kleinere Kapazität mehr ausschlaggebend als die größere. Würde also die Kapazität von *AK* hinreichend klein gegenüber *RK* gewählt, so müßten Kapazitätsänderungen im Röhrensystem weniger stark frequenzändernd wirken. Bei einer Bestätigung dieser vereinfachten Voraussetzungen ergäbe sich ein einfaches Mittel, die Heizstromschwankungen unwirksam zu halten.

Zur Prüfung dieser Überlegungen wurden folgende Versuche angestellt: Zunächst wurden die in der Fig. 2 dargestellten Versuche mit einigen Zwischenwerten der Größe des Anodenkondensators bei einer Anodenspannung von 130 Volt ergänzt (Fig. 4). Bei dieser Messung wurde eine Anodendrossel von ca. 1000 Windungen und nur 52 Ohm gewählt, anstatt der früher benutzten Drossel von 5000 Ohm, um den

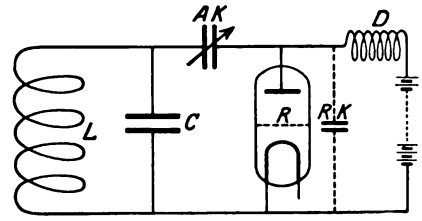


Fig. 3.

in der Drossel bei den verschiedenen Emissionsstromstärken verschieden großen Spannungsabfall möglichst zu verringern. Alle Kurven der Fig. 4 weisen eine gewisse Ähnlichkeit auf. Gemeinsam ist ihnen der ~förmige Verlauf. Mit kleiner werdender Anodenkondensatorkapazität wird jedoch der mittlere Kurventeil immer flacher und ist bei einer Anodenkondensatorkapazität von 90 cm im Bereich von 0,469 bis 0,483 Amp. Heizung sogar noch unterhalb der Ablesemöglichkeit von $2 \cdot 10^{-5}\,\%$ konstant. Die Skaleneinteilung der Ordinate in Fig. 4 sind gröber gewählt, als die des benutzten Feinkondensators. Die Ordinate der Fig. 4 ist im mittleren Teile gestrichelt gezeichnet, weil die einzelnen Kurven der Fig. 4 und der Fig. 2 nicht im richtigen Abstande dargestellt werden konnten, z. B. müßte die Kurve $AK = 90$ cm ca. 100 Skalenteile höher liegen als die Kurve für $AK = 1160$ cm. Hierauf wird später bei der Besprechung der Fig. 5 noch eingegangen.

Um die Frequenzänderungen, die durch die Heizung bedingt waren, zahlenmäßig zu be-

Digitized by Google

stimmen, wurden die benutzten Kondensatoren sorgfältig in einer Seibtschen Meßbrücke geeicht. Die Anfangskapazitäten der Kondensatoren wurden durch Parallelschalten zu einer entsprechend größeren Kapazität, deren Wert vorher gemessen war, bestimmt. Diese Zusatzschaltung war notwendig, um in den mittleren Gradeinteilungen der Seibtschen Brücke zu messen. Die Zahlenwerte der Röhrengesamtkapazität einschließlich der Drossel-, Heiz- und Gitterzuleitungen konnten in der Versuchsanordnung der Fig. 1 direkt ermittelt werden. Wurde z. B. der Wert AK von 90 cm (Anfangswert $= AK_1$) auf 1160 cm $= AK_2$ vergrößert, so mußte die Größe von C (405 cm $= C_2$) auf 385 cm $= C_1$ verkleinert werden, damit die Frequenz dieses Kreises konstant blieb. Unter der Voraussetzung der hintereinandergeschalteten Kondensatoren AK und RK, die parallel zu C liegen, kann RK sogleich berechnet werden nach der Gleichung

$$C_1 + \frac{AK_1 \cdot RK}{AK_1 + RK} = C_2 + \frac{AK_2 \cdot RK}{AK_2 + RK}$$

RK ergibt sich zu 57 cm Kapazität. Die durch die stärkere Fadenheizung bedingte Kapazitätsänderung kann einmal aus der Eichung des Feinkondensators abgelesen werden, sie beträgt 2 cm; ferner wurde dieser Heizeinfluß direkt am Kondensator C abgelesen. An dessen Drehknopf war ein ca. 30 cm langer Hebelarm angebracht und am Ende mit einer Feinablesung versehen. In der Kurve der Fig. 5 sind als Ordinate die Kapazitätswerte von C aufgetragen, als Abszisse die des Anodenkondensators AK, als Parameter die einzelnen Heizstromstärken. Bei 1160 cm AK Kapazität bewirkt die Differenz zwischen starker und schwacher Heizung, wie bereits aus der Kurve der Fig. 4 abgelesen, ca. 2 cm Kapazität, d. h. $5 \cdot 10^{-3}$ des Wertes von C. Aus dieser Kurve kann zugleich der richtige Abstand der Kurven der Fig. 4 abgelesen werden, die, wie vorhin erwähnt, nicht maßstäblich betr. ihres Abstandes aufgetragen sind. Des weiteren spricht der hyperbelartige Kurvenverlauf der Fig. 5 für die Voraussetzungen dieser Arbeit.

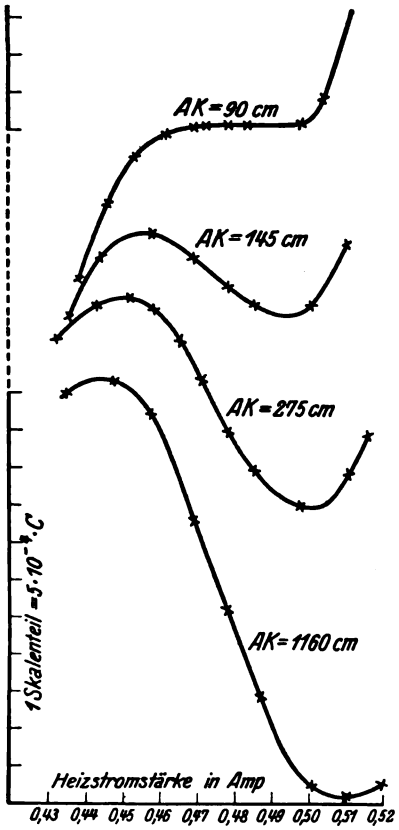


Fig. 4.

Es wäre zu beantworten, durch welche Vorgänge in der Röhre die beobachteten Frequenzänderungen hervorgerufen sind. Die Annahme eines sekundären Effektes — z. B. durch die Änderung der Induktivität des Regulierwiderstandes bei der Messung sei die Frequenzänderung bedingt — ist nicht zutreffend, wie durch folgenden Versuch entschieden werden konnte. In die Heizstromzuleitungen wurden dickdrähtige Drosseln eingeschaltet. Im Standardkreis der Fig. 1 sind sie durch HD bezeichnet. Wurde nun in die Zuleitung zwischen der Heizstrombatterie und den Heizdrosseln eine variable Selbstinduktion gelegt (in der Fig. 1 nicht gezeichnet), so rief deren Induktivitätsänderung keine Frequenzänderung hervor, während eine Heizstromstärkenänderung den früheren Frequenzeinfluß behielt. Auch treten Frequenzänderungen bei frisch geladenen oder sich stärker entladenden Akkumulatoren infolge der Spannungsverminderung von selbst besonders deutlich auf.

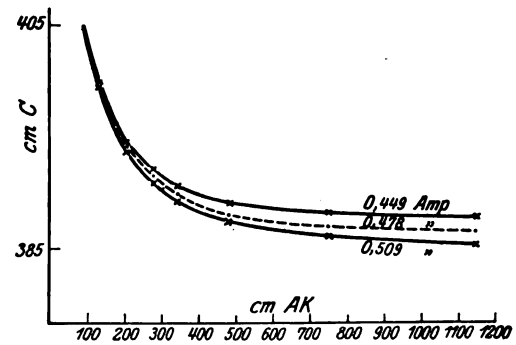


Fig. 5.

Da während der entsprechenden Meßreihen außer dem Regulierwiderstand keine anderen Größen des Schwingungskreises geändert wurden

Digitized by Google

ist der Einfluß der Heizstromstärke auf die Frequenz in der Röhre zu suchen. Nach den Berechnungen aus den Meßresultaten ergab der Heizstromeinfluß eine Frequenzänderung, die einer Kapazitätsvergrößerung des Röhrensystems um 2 cm entspricht. Diese Vergrößerung kann einmal durch eine tatsächliche Kapazitätsveränderung bedingt sein oder zweitens durch eine Scheinkapazität. Eine tatsächliche Kapazitätsänderung könnte durch eine Vergrößerung der Raumladung erklärt werden. Die emittierten Glühelektronen wirken bei der Heizstromsteigerung wie eine sich vergrößernde metallische Kathode, der Abstand zwischen der Anode und Kathode verkleinert sich, die Röhrenkapazität würde wachsen. Von F. Strecker (3) (p. 258) ist eine Erklärung des Heizstromeinflusses auf die Frequenz durch die Änderung des Röhrenwiderstandes gegeben, der bei stärkerer Heizung kleiner wird. Faßt man die von mir bestimmte Kapazitätsänderung $C' = 2$ cm als scheinbar auf, so ist nach F. Strecker der Heizstromeinfluß auf die Frequenz durch die Verkleinerung des Röhrenwiderstandes R zu erklären. Nach der bekannten Beziehung $R = \frac{1}{\omega C}$ würde eine Verkleinerung des Röhrenwiderstandes oder eine Kapazitätsvergrößerung durch die Raumladung in gleichem Sinne wirken, nämlich die Kapazität des Feinkondensators, der zur Kompensation der Frequenzänderung benutzt wird, müßte verkleinert werden, wie es auch gemäß den Kurven der Fig. 4 der Fall ist. Zur völligen Klärung des Kurvenverlaufes (Fig. 4) bei schwacher und starker Heizung müßten noch andere Eigenschaften der Röhre herangezogen werden. Jedoch soll an dieser Stelle nicht hierauf eingegangen werden. Die vereinfachten Voraussetzungen der Arbeit behalten ihre Berechtigung, gleichviel ob der Röhreneinfluß auf die Frequenz durch eine Widerstands- oder Kapazitätsänderung bedingt ist. Stets würde sich die Forderung ergeben, daß die Kapazität des Anodenkondensators AK klein gewählt werden muß. Durch eine Betrachtung von Grenzfällen kann dies gezeigt werden: Zwei verschieden große Kondensatoren AK_1 und AK_2 können durch je einen variablen Widerstand R an den Schwingungskreis LC angeschaltet werden. R soll von unendlich großen bis auf sehr kleine Werte verringert werden. Dann würde bei dieser Widerstandsveränderung die größere Kapazität einen entsprechend größeren Frequenzeinfluß ausüben als die kleine. Ein analoges Resultat ergibt sich, wenn statt des Widerstandes R ein variabler Kondensator eingeschaltet würde, der in den Grenzen von Null bis auf sehr große Werte variiert wurde.

Meßtechnisch ergibt sich für die Konstanterhaltung der Frequenzen aus den Untersuchungen die Vorschrift, daß die Röhre durch einen möglichst kleinen Anodenkondensator an den Schwingungskreis zu koppeln ist. In vielen Fällen wird die Schaltung der Fig. 6 benutzt. Diese Schaltung erscheint nach dem oben Gesagten nicht als günstig, denn bei dieser Schaltung ist die Röhre durch die große Kapazität der Anodenbatterie stark an den Schwingungskreis gekoppelt, zumal wenn die Anodenbatterie noch durch einen Blockkondensator AK (Fig. 6) überbrückt ist.

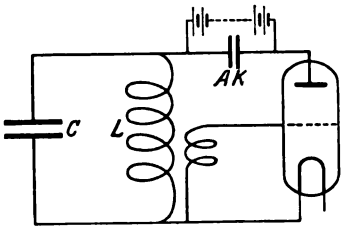


Fig. 6.

Will man bei dieser Schaltung die von mir angegebenen Vorsichtsmaßregeln anwenden, so müssen Drosseln in die Zuleitungen gelegt werden. Hierdurch und durch Überbrücken mittels eines entsprechend kleinen Kondensators lassen sich auch bei diesen Schaltungen hinreichend konstante Frequenzen erzielen. Einen anderen Nachteil hat ferner die in Fig. 6 skizzierte Schaltung. Der Emissionsstrom fließt durch die Selbstinduktion des Schwingungskreises und ergibt durch die Joulesche Erwärmung eine Widerstands- und damit eine Frequenzänderung.

Meßtechnisch wäre noch zu erwähnen, daß es ohne eine besondere Eichung nicht erlaubt ist, die Größe des AK (Fig. 1) für die Kapazitätsänderung von C zu benutzen, da nach den Kurven der Fig. 5 der Zusammenhang zwischen der Anodenkondensatorkapazität und der Gesamtkapazität quadratisch ist und außerdem von der Stärke der Heizung abhängt.

Wie die Kurven der Fig. 5 zeigen, wird bei einer kleinen AK-Kapazität diese mehr frequenzbestimmend als die Fadenheizung der Röhre. Nun ist die Kapazität eines Kondensators viel leichter konstant zu halten als die Akkumulatorenspannung, zumal, wenn ein thermisch kompensierter Kondensator benutzt wird, wie er früher von mir (14) p. 536 angegeben ist.

Eine weitere Nutzanwendung des Überlagerungsverfahrens sei hier noch mitgeteilt. Nach einer Idee von Herrn Professor F. Krüger müßte es bei Verwendung von Wechselstrom und einem Vibrationsgalvanometer möglich sein, Wärmestrahlungsmessungen in viel kürzerer Zeit auszuführen, als bei Verwendung von Gleichstrom.

Digitized by Google

Die angestellten Versuche bestätigten diese Erwartung. Die Methode wurde von dem Verfasser nach der Richtung erweitert, daß nicht die elektrische Widerstandsänderung des Bolometers bei der Bestrahlung gemessen wurde, sondern die thermische Ausdehnung eines geeigneten Materials. Die geringe Ausdehnung konnte durch das Überlagerungsverfahren nach Art des Ultramikrometers von Whiddington (9) gemessen werden. Die Methode ist kurz folgende: Die eine Platte des Meßkondensators liegt fest, die zweite ist am Ende eines Hebelarmes befestigt und wird durch ein dünnes, flaches Band aus Hartgummi getragen. Durch die thermische Ausdehnung bei der Bestrahlung verlängert sich das Bändchen. Die Kapazität des Kondensators vergrößert sich und ergibt eine Änderung der Schwebungsfrequenz. Diese Methode läßt sich bei erschütterungsfreiem Aufbau beliebig empfindlich gestalten, wenn der Abstand der Kondensatorplatten hinreichend klein gewählt wird und die Überlagerungsfrequenzen genügend konstant gehalten werden. Letzteres ist gemäß der vorhin beschriebenen Versuche zu erreichen.

Herrn Professor F. Krüger bin ich für das Interesse an der Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet.

Literaturangabe.

1) L. Pungs u. G. Preuner, Physik. Zeitschr. **20**, 543, 1919.
2) J. Herweg, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 572, 1919.
3) F. Strecker, Jahrb. d. drahtl. Tel. **22**, 244, 1923.
4) R. Jaeger u. A. Kussmann, Physik. Zeitschr. **28**, 645, 1927.
5) E. Giebe u. E. Alberti, Zeitschr. f. techn. Phys. **6**, 93 u. 135, 1925.
6) E. Grüneisen u. E. Merkel, Zeitschr. f. Phys. **2**, 277, 1920.
7) A. Scheibe, Jahrb. d. drahtl. Tel. **29**, 162, 1927.
8) Alfred Schulze, Zeitschr. f. Phys. **50**, 448, 1928.
9) R. Whiddington, Phil. Mag. **40**, 634, 1920.
10) Ma. Forré, Zeitschr. f. Phys. **47**, 430, 1928.
11) H. A. Stuart, Zeitschr. f. Phys. **47**, 457, 1928.
12) K. Wolf, Physik. Zeitschr. **27**, 588 u. 830, 1926.
13) W. W. Loebe u. C. Samson, Zeitschr. f. techn. Phys. **9**, 414, 1928.
14) F. Maske, Physik. Zeitschr. **28**, 533, 1927 u. Greifswalder Diss. 1924.
15) J. Obata, Journ. Opt. Soc. of Am. **16**, 419, 1928.

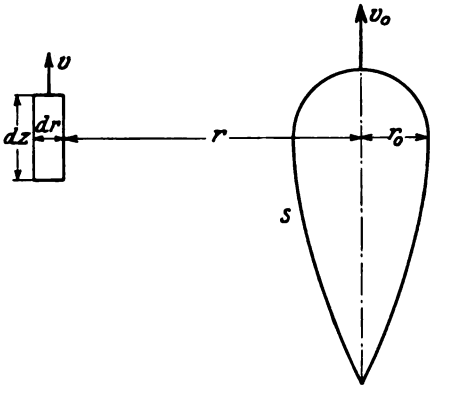
Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 25. Januar 1929.)

Der laminare Bewegungswiderstand.

Von H. Lorenz.

Bewegt sich ein fester Körper in einem unbegrenzten Mittel so langsam, daß die Wucht der verdrängten Flüssigkeit vernachlässigt werden kann, so unterliegt er wegen des Haftens an der Oberfläche nur der dort angreifenden Flüssigkeitsreibung, welche die Bewegung auch auf das umgebende Mittel überträgt. Wir denken uns der Einfachheit halber den Körper durch eine Umdrehungsfläche begrenzt und in deren Achsenrichtung z gleichförmig mit der Geschwindigkeit v_0 fortschreitend. In einem Abstande r von der Körper-



achse muß die Flüssigkeit infolge der Reibung die Geschwindigkeit v annehmen, die alsdann wieder durch die Reibung abklingt. Alsdann wirkt auf das ringförmige Flüssigkeitselement von der Dicke dr auf der Länge dz mit der Zähigkeit μ innen die Schubspannung

$$\tau = \mu \cdot \frac{dv}{dr}, \tag{1}$$

die nach außen auf $\tau + d\tau$ zunimmt. Mit dem Raumgewicht γ der Flüssigkeit und der Erdbeschleunigung g erhalten wir daher die Bewegungsgleichung des Elementes

$$\frac{d(\tau \cdot r)}{dr} = \frac{\gamma}{g} r \frac{dv}{dt}, \tag{2}$$

worin wir die Beschleunigung in erster Annäherung als gleichförmig und ihre Dauer t mit der Umströmungszeit des Körpers übereinstimmend ansehen dürfen. Ist dann s die Länge der relativen Flüssigkeitsbahn am Körper, d. h. der Meridianlinie auf einer Seite der Achse, so haben wir

$$\frac{dv}{dt} = \frac{v}{t} = \frac{v \cdot v_0}{s}. \tag{3}$$

Führen wir diesen Ausdruck mit (1) in die Bewegungsgleichung (2) ein und setzen noch abkürzungsweise mit der kinematischen Zähigkeit ν

$$\frac{\gamma \cdot v_0}{\mu \cdot g \cdot s} = \frac{v_0}{\nu \cdot s} = a^2, \tag{4}$$

Digitized by Google

so folgt

$$\frac{d}{dr}\left(r\frac{dv}{dr}\right) = r\frac{d^2v}{dr^2} + \frac{dv}{dr} = \alpha^2 \cdot v \cdot r \quad (2a)$$

mit der durch Ansetzen einer Potenzreihe leicht zu findenden partikulären Lösung

$$v_1 = C_0\left(1 + \frac{\alpha^2 r^2}{2^2} + \frac{\alpha^4 r^4}{2^2 \cdot 4^2} + \frac{\alpha^6 r^6}{2^2 \cdot 4^2 \cdot 6^2} + \cdots\right) = C_0 \cdot y \cdot \quad (5)$$

Schreiben wir Gl. (2a) für v_1 an und eliminieren daraus und aus (2a) das Glied mit α^2, so ergibt sich als zweites partikuläres Integral

$$v_2 = C\int \frac{dr}{r \cdot y^2},$$

mithin als vollständiges Integral von (2a)

$$v = C_0 \cdot y + C\int \frac{dr}{r \cdot y^2} \cdot \quad (5a)$$

Darin ist y die bekannte Besselsche Funktion $J_0(i\alpha r)$, die offenbar mit r unbegrenzt zunimmt, während für die Geschwindigkeit in der Umgebung des Körpers das Umgekehrte zutrifft und v mit $r = \infty$ verschwindet. Dieser Tatsache genügt das Integral (5) nur mit $C_0 = 0$, so daß für die Geschwindigkeitsverteilung allein

$$v = C\int \frac{dr}{r \cdot y^2} \quad (5b)$$

übrig bleibt. Daraus folgt aber

$$\frac{dv}{dr} = \frac{C}{r \cdot y^2} \quad (5c)$$

und eingesetzt in die linke Seite von (2a)

$$\alpha^2 v = \frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r \cdot \frac{dv}{dr}\right) = -\frac{2C}{r \cdot y^3} \cdot \frac{dy}{dr} = -\frac{2Cy'}{ry^3} \cdot \quad (6)$$

Entspricht demnach der Körpergeschwindigkeit v_0 der Halbmesser r_0, so bestimmt sich der Festwert C aus

$$C = -\frac{\alpha^2 v_0 r_0 y_0^3}{2y_0'} \quad (6a)$$

und damit geht (5c) über in

$$r \cdot \frac{dv}{dr} = -\frac{\alpha^2 \cdot v_0 \cdot r_0 \cdot y_0^3}{2y_0' \cdot y^2} \cdot \quad (6b)$$

Andererseits ist der Widerstand des axial bewegten Umdrehungskörpers mit (1)

$$W = 2\pi\int \tau r dz = 2\pi\mu\int r\frac{dv}{dr} \cdot dz \cdots \quad (7)$$

oder unter Einführung der halben Meridianschnittfläche F durch $r \cdot dz = dF$

$$W = 2\pi\mu\int \frac{dv}{dr} \cdot dF = 2\pi\mu\left(\frac{dv}{dr}\right) \cdot F \cdots \quad (7a)$$

Darin stellt nach (6b)

$$\left(\frac{dv}{dr}\right)_1 = \frac{r_0}{r_1}\left(\frac{dv}{dr}\right)_0 = -\frac{\alpha^2 v_0 r_0 y_0}{2r_1 y_0'} \quad (8)$$

den dem mittleren Körperhalbmesser

$$r_1 = F : s \quad (9)$$

zugeordneten Mittelwert des Geschwindigkeitsgefälles an der Oberfläche dar, während nach (5)

$$\frac{y_0}{y_0'} = \frac{2}{\alpha^2 \cdot r_0} \frac{1 + \frac{\alpha^2 r_0^2}{2^2} + \frac{\alpha^4 \cdot r_0^4}{2^2 \cdot 4^2} + \frac{\alpha^6 r_0^6}{2^2 \cdot 4^2 \cdot 6^2}}{1 + \frac{\alpha^2 r_0^2}{2 \cdot 4} + \frac{\alpha^4 r_0^4}{2 \cdot 4^2 \cdot 6} + \frac{\alpha^6 r_0^6}{2 \cdot 4^2 \cdot 6^2 \cdot 8}} = \frac{2f(\alpha^2 r_0^2)}{\alpha^2 r_0} \quad (10)$$

ist. Damit wird aus (8)

$$\left(\frac{dv}{dr}\right)_1 = -\frac{v_0}{r_1} f(\alpha^2 r_0^2) \quad (8a)$$

und schließlich der Widerstand (7a) mit (9)

$$W = 2\pi\mu v_0 f(\alpha^2 r_0^2)\frac{F}{r_1} = 2\pi\mu v_0 s f(\alpha^2 r_0^2). \quad (11)$$

Das Argument der hierin vorkommenden Funktion $f(\alpha^2 r_0^2)$

$$\alpha^2 r_0^2 = \frac{v_0 r_0^2}{\nu \cdot s} \quad (4a)$$

ist eine dimensionslose Zahl, die sowohl für $v_0 = 0$, als auch $r_0 = 0$ verschwindet, womit dann $f(\alpha^2 r_0^2)$ den unteren Grenzwert 1 annimmt. Mit $\alpha^2 r_0^2$ wächst auch $f(\alpha^2 r_0^2)$, da die einzelnen Potenzen der Reihe im Nenner von (10) kleinere Beiwerte besitzen als im Zähler. Der Ausdruck (4a) ist offenbar die für den axialen Bewegungszustand eines Umdrehungskörpers maßgebende Reynoldssche Zahl, die nicht allein den größten Halbmesser r_0, sondern auch dessen Verhältnis zur Meridianlänge s enthält und damit der Gestalt des Körpers entsprechend den Ähnlichkeitsbedingungen gerecht wird. Dies wird noch deutlicher durch Ausschalten von $\mu \cdot s$ aus (11) und (4) bzw. (4a), womit sich für den Widerstand mit $\pi r_0^2 = F_0$

$$W = 2\frac{f(\alpha^2 r_0^2)}{\alpha^2 r_0^2} \cdot \frac{\gamma}{g} v_0^2 F_0, \quad (11a)$$

also ein scheinbar quadratisches Gesetz mit einem nur von der Reynoldsschen Zahl abhängigen Beiwert ergibt. Handelt es sich z. B. um eine Kugel, so ist

$$\left.\begin{aligned} s = \pi \cdot r_0;\quad \alpha^2 r_0^2 = \frac{v_0 r_0}{\pi\nu} \\ W = 2\pi^2\mu v_0 r_0 f(\alpha^2 r_0^2) \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

mit dem Sonderwert $W = 2\pi^2\mu v_0 r_0$ für sehr

Digitized by Google

kleine $\alpha^2 r_0^2$, während hierfür Stokes[1]) $W' = 6\pi\mu v_0 r_0$ auf ganz anderem Wege ableitet. Das Verhältnis beider Werte $W : W' = \pi : 3 = 1{,}05$ liegt durchaus im Gültigkeitsbereich der Formeln und kann als befriedigende Übereinstimmung angesprochen werden.

Für eine unendlich dünne axial bewegte Kreisplatte ergibt sich unter denselben Umständen

$$\left.\begin{aligned} s = 2r_0; \quad \alpha^2 r_0^2 = \frac{v_0 r_0}{2\nu} \\ W = 4\pi\mu v_0 r_0 \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

und für einen unendlich dünnen Stab von der Länge s mit $r_0 = 0$

$$\alpha^2 r_0^2 = 0; \quad W = 2\pi\mu v_0 s, \quad (14)$$

also merkwürdigerweise ein endlicher Wert, der sich aus der Ausbildung eines Strömungsfeldes in der Nachbarschaft infolge des Haftens an der bewegten Geraden erklärt.

1) Vgl. z. B. Kirchhoff, Mechanik, 26. Vorlesung; Lamb-Friedel, Lehrbuch der Hydrodynamik 1907, § 339; M. Planck, Mechanik deformierbarer Körper, 1919.

(Eingegangen 19. Januar 1929.)

Das Thermoelement *Te/Bi* und seine praktischen Anwendungen.

Von M. A. Lewitsky und M. A. Lukomsky.

Tellur und Wismut stellen die äußersten Glieder der bis jetzt bekannten thermoelektrischen Reihe dar und müßten deshalb das empfindlichste Thermopaar geben. Die thermoelektrischen Eigenschaften von *Te* wurden ausführlich von Hacken[1]) untersucht. Es gibt nach Hacken zwei Modifikationen von Tellur, *Te-α* und *Te-β*, indem *Te-α* bei 354° C in *Te-β* übergeht. Die thermoelektrische Kraft des Paares *Te-β/Cu* kann bis 600 μ-*V* pro 1° C erreichen, während sie für *Te-α/Cu* ungefähr 160 μ-*V* beträgt. Im gewöhnlichen käuflichen Tellur kann sie verschiedene zwischenliegende Werte haben. Nach allen älteren Forschungen, wie auch nach Hacken, sind alle elektrische Eigenschaften von *Te* sehr veränderlich und unbestimmt. Das gilt für *Te*, welches nach verschiedenen Methoden angefertigt wurde[2]). Besonders bei der Erwärmung und nachfolgender Abkühlung ändern sich der Widerstand und andere elektrischen Größen ganz unregelmäßig. Was den Widerstand betrifft, so steigt er dabei auf die Größen an, welche die anfängliche Größe manchmal zehnmal übertreffen. Bei 0° C hat nach Hacken *Te-α* den spezifischen Widerstand zwischen 0,01 und 0,3 Ω cm, und *Te-β* zwischen 4 und 0,2 Ω cm. Bridgman gibt für *Te* den Wert 0,5 Ω cm[1]).

Wahrscheinlich wegen der genannten Unregelmäßigkeiten wie auch wegen des großen Widerstandes und leichter Zerbrechlichkeit wird *Te* für Thermoelemente nicht angewandt. Die große Thermokraft von *Te*, die es mit anderen gewöhnlichen Metallen gepaart zeigt, verlockt aber sehr zu seiner Anwendung bei der Messung kleinster Temperaturdifferenzen, bei welchen vielleicht seine Eigenschaften sich genügend beständig verhalten.

Wir versuchten die Thermoelemente *Te/Bi* aus dem von der Firma Kahlbaum erhaltenen Tellurium und Wismut herzustellen. Da uns die Unregelmäßigkeit des *Te*-Widerstandes, welche alle alte Messungen ergeben, besonders bedenklich schien, so haben wir zuerst den spezifischen Widerstand von unserem *Te* gemessen. Das Metall wurde als fertige Kahlbaumstäbchen 2—4 cm lang und 2,9 mm dick und auch als Stäbchen, die in Glasröhrchen nach dem Schmelzen von Kahlbaums-*Te* erhalten wurden, genommen. Wir haben gefunden, daß bei den Kupferdrähten, die als Zuleitungsdrähte in Tellurstab eingeschmolzen wurden, und auch beim Einklemmen der Enden des Stabes für dieselben Zwecke, wirklich solche Änderungen entstehen, welche in früheren Untersuchungen gefunden worden sind. Es wurden verschiedene Metalle als Zuleitungsdrähte versucht und es erwies sich, daß Konstantandrähte am geeignetsten sind, um einen befriedigenden Kontakt beim Einschmelzen in *Te* zu geben. Die folgende Tabelle gibt die Resultate der Messungen an einigen Stäbchen wieder, und zwar für ungeschmolzene Kahlbaumstäbchen wie auch für die im Glase geschmolzenen (mit * versehen).

Nr. des Stäbchens	Eingeschmolzene Drähte	Anfänglicher Widerstand	Nach der Erwärmung bis 100° und Abkühlung
1*	Kupfer	13,3	100
10	,,	4,4	50
17	,,	3,4	9,5
13	Konstantan	13,1	12,7
14*	,,	9,7	9,7
16*	,,	14	13,9

Gemessen wurden 17 Stäbchen von verschiedenen Dicken und Längen. Die geschmolzenen Stäbe schienen viel bestimmtere Resultate zu geben als die nicht geschmolzenen. Für die ersten haben wir den spezifischen Widerstand zu:

$\varrho_0 = 0{,}29\ \Omega$ cm bestimmen können.

1) W. Hacken, Ann. d. Phys. **32**, 291, 1910.
2) C. Friedheim, Handbuch der anorganischen Chemie III, 2.

1) Conductibilité électr. des métaux. 4e Congrès de physique Solvay, p. 68. 1927.

Digitized by Google

Bei der Erwärmung nahm ϱ_0 immer ab. Als Temperaturkoeffizient des Widerstandes haben wir zwischen 0^0 und 100^0 gefunden:

$$\alpha_{0,100} = -0{,}00379\,.$$

Mit der steigenden Temperatur nimmt der absolute Wert von α ab. So haben wir gefunden:

$$\alpha_{0,320} = -0{,}002\,.$$

Eine eingehendere Untersuchung der Abhängigkeit von α von der Temperatur wurde nicht vorgenommen.

In folgendem wurden nur geschmolzene Tellurstäbchen mit Konstantandrähten als Zuleitung verwendet.

Die Thermoelemente wurden in zwei Hauptformen angefertigt. Die erste war für gröbere, vielleicht technische, Messungen geeignet, die zweite sollte zu Strahlungsmessungen dienen. Die erste Form zeigt Fig. 1. Infolge seines großen spezif. Widerstandes mußte *Te* in dicken Stäben genommen werden. Die von uns benutzte Dicke war gleich 4,5 mm. Die Wismutstäbchen waren viel dünner, und zwar 0,5—1 mm dick. Wegen

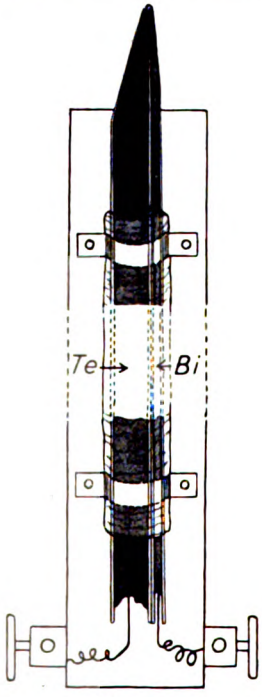


Fig. 1.

der großen Zerbrechlichkeit beider Metalle mußten die Stäbchen in Glashüllen genommen werden, so daß nur die äußeren Enden frei blieben. Das Zusammenlöten beider Metalle bereitet einige Schwierigkeiten wegen ihrer starken Oxydation. Außerdem macht die Zerbrechlichkeit einer solcher Lötstelle sie praktisch unbrauchbar. Deshalb waren wir zu folgender Art der Vereinigung beider Metalle gekommen. Die ausgezogenen Enden beider Stäbchen wurden dicht einander genähert und mittels eines kleinen Konstantanbügels vereinigt. Die äußere Länge dieses Bügels kann ungefähr gleich 1 mm gemacht werden. Wir haben die Länge des Stäbchens verschieden genommen von 12 bis 30 cm. Sein Widerstand war von 3 Ω bis 70 Ω.

Das Thermoelement mit dem 20 cm langen Stabe wurde mittels dreier konstanter Temperaturpunkte (0^0, 60^0 und 100^0) graduiert und mit dem Thermoelement *Fe/Cnst* verglichen. Die Resultate gibt Fig. 2. Das benutzte Meßinstrument war ein Millivoltmeter, dessen 150 Skalenteile gleich 45 mV waren. Man sieht, daß das Thermoelement *Te/Bi* sich sechsmal empfindlicher erweist als *Fe/Cnst*, so daß wir mit unserem ziemlich groben Spannungsmesser Zehntelgrade messen konnten ($0{,}1^0$ entsprach fast 0,3 Skalenteile, was man genau ablesen kann).

Die thermoelektrische Kraft wurde nicht speziell untersucht; aus den beobachteten Strom-

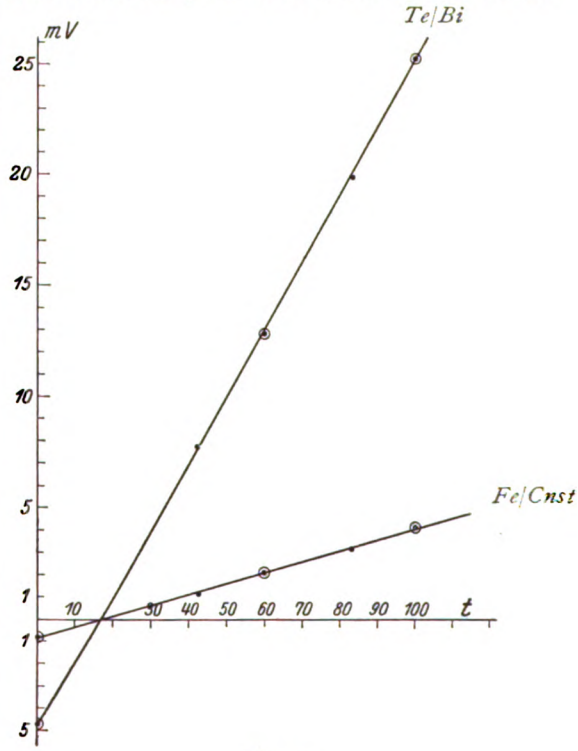


Fig. 2.

stärken und Widerständen ließ sie sich auf 360 μ-V pro 1^0 C schätzen.

Eine technische Anwendung, welche wir mit dem Thermoelemente Fig. 1 auszuführen versuchten, war die Messung des Temperaturabfalles längs einem eisernen Stabe, dessen Enden bei konstanter Temperatur, nämlich bei 0^0 und $17{,}5^0$ (Wasser bei Zimmertemperatur) gehalten

Digitized by Google

wurden. Fig. 3 zeigt die erhaltenen Kurven, und zwar *I—I* für *Te/Bi*, *II—II* für *Fe/Cnst*; die gestrichelte Kurve ist die theoretische Kurve, die nach der Gleichung:

$$\Theta - t = Ae^{+ax} + Be^{-ax}$$

konstruiert wurde. Θ ist Zimmertemperatur, A, B und a sind Konstanten, die experimentell ermittelt wurden. Das benutzte Millivoltmeter war dasselbe, wie oben. Wir sehen, wieviel genauer

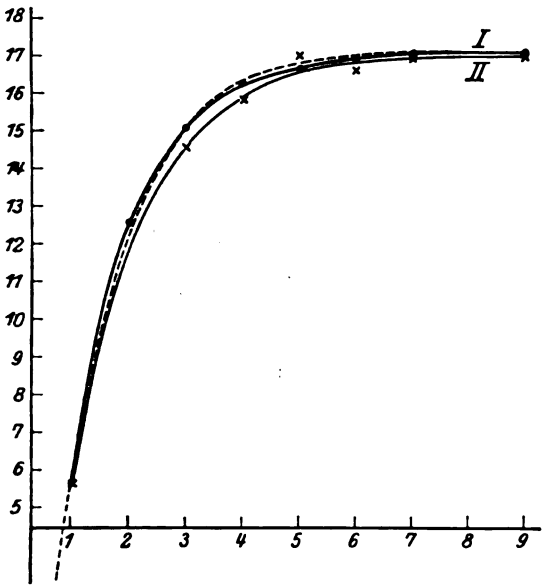


Fig. 3.

mit *Te/Bi* als mit *Fe/Cnst* man den Gang der Temperatur in relativ kleinem Intervalle mit einem ziemlich groben Instrumente messen kann.

Besonders wichtig sollte die Anwendung von *Te/Bi* zur Messung der Strahlung sein. Für diese Zwecke muß aber das Thermoelement eine besondere Form haben, die einen kleinen Widerstand und kleine Wärmekapazität der Lötstelle besitzt. Bekanntlich kann man heutzutage beliebig dünne Fäden aus *Te* herstellen[1]), aber diese Fäden besitzen einen sehr großen Widerstand, so daß der Vorteil der großen Thermokraft seine Bedeutung verliert. Deshalb haben wir die *Te*-Fäden, welche die eine von uns zuerst benutzte[2]), später verlassen und für das Thermoelement eine Form gewählt, die auf Fig. 4 gezeigt ist. Ein kleines konisches Röhrchen mit *Te* hat das spitze Ende offen und in dasselbe wird bei seiner Erwärmung ein dünner, auch im Glase gehüllter, Wismutfaden eingesteckt. Ein kleines Tröpfchen der *Te—Bi* Legierung, das dabei aus dem Ende des konischen Röhrchen austritt, spielt die Rolle der Lötstelle, auf welche die Strahlen gesammelt werden. Die Dimensionen des Tröpfchens können ganz klein gemacht werden. In unserem Thermoelemente war sein Durchmesser ungefähr 0,5 mm. Die Verbindung mit dem Galvanometer geschah mittels der eingeschmolzenen Konstantandrähtchen. Der Widerstand dieses Thermoelementes betrug 10 Ω und könnte viel kleiner gemacht werden.

Wenn man auf die Lötstelle des beschriebenen Thermoelementes das Licht einer Hefner-Lampe mittels eines Spiegels von 3 cm Brennweite und 2 cm Durchmesser konzentrierte, so bekam man in 5 m Abstande eine Ablenkung von 20 bis 25 mm (Empfindlichkeit des Galvanometers gleich 1.10^{-9} A), und im Abstande 3 m etwa 55 mm.

Es wurde weiter versucht mit dem letzten Thermoelemente die Energie in den Wasserstoffs-

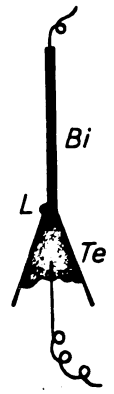


Fig. 4.

linien zu messen. Das Licht einer gewöhnlichen Geißlerröhre, die von einem Induktorium mit 20 cm Schlagweite erregt wurde, zerlegte man mittels eines Rowland schen Gitters von 1,5 m Radius, 4,5 cm Breite und 5000 Striche pro 1 cm. Das Tröpfchen des Thermoelementes wurde mittels einer Lupe auf die Abbildung einer Wasserstoffslinie in der ersten Ordnung eingestellt. Das Thermoelement befand sich in einem schwarzen Kartonkasten, der nur eine Öffnung für den Eintritt der Strahlen hatte, alles wurde noch in einem Holzkasten eingeschlossen und mit schwarzem Tuche bedeckt. Das benutzte Galvanometer hatte die Empfindlichkeit 1,7 10^{-10} A bei 196 Ω Widerstand. Es wurde erhalten mit H_α eine Ablenkung gleich 3—4 mm; mit der Linie H_β war die Ablenkung gleich 0,5—1 mm. Das gab im Mittel für das Verhältnis der Integralintensitäten beider Linien ungefähr 5,25. Die Theorie fordert bekanntlich die Zahl 5,37[1]).

1) G. F. Taylor, Phys. Rev. V. **23**, 655, 1924.
2) M. Lewitsky, Physik. Zeitschr. **27**, 177, 1926.

1) Vgl. J. L. Snoek u. L. S. Ornstein, Zeitschr. f. Phys. **50**, 600, 1928.

Leningrad, Phys. Techn. Staatslaboratorium.

(Eingegangen 19. Dezember 1928.)

Digitized by Google

VORTRÄGE VON DER TAGUNG DES GAUVEREINS SACHSEN-THÜRINGEN-SCHLESIEN DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN LEIPZIG AM 19. UND 20. JANUAR 1929.

H. Teichmann (Dresden), Über die Höchstgeschwindigkeit lichtelektrischer Elektronen im selektiven Empfindlichkeitsbereich des Kaliums.

Bestrahlt man Alkalimetalle mit monochromatischem Licht verschiedener Frequenz, so tritt in einem bestimmten Spektralbereich, im selektiven Gebiet, eine besonders starke Elektronenemission auf. Die Abhängigkeit dieses Effektes von der Polarisation des bestrahlenden Lichtes legt es nahe, ihn als ein Resonanzphänomen aufzufassen. Dann ist parallel zu dieser quantitativen Selektivität eine qualitative, nämlich ein starkes Anwachsen der Elektronengeschwindigkeiten, zu erwarten. Im Gegensatz dazu fordert die Einsteinsche Gleichung, daß keine qualitativen Unterschiede zwischen dem normalen und selektiven, lichtelektrischen Effekt bestehen dürfen.

Zur Klärung dieser Frage werden die Höchstgeschwindigkeiten lichtelektrischer Elektronen mit Hilfe der Gegenspannungsmethode an Kalium im Hochvakuum gemessen.

Möglichst saubere Ergebnisse sollen durch besondere Vorrichtungen erreicht werden, die die Meßzelle aufweist. Um Kaliumdampf vom Inneren der Zelle fernzuhalten, wird das Kalium, ein Stück von der Zelle entfernt, nach mehrfacher Destillation auf eine elektromagnetisch verschiebbare Glasschaufel getropft. Eine weitere Einrichtung gestattet die Kontaktpotentialdifferenz zwischen dem Kaliumtropfen und der kugelförmigen Auffangelektrode aus Kupfer (Netz) nach der Thomson-Pellatschen Kompensationsmethode zu bestimmen. An Stelle der Ausfällung eines als Netz dienenden Metallniederschlages tritt eine verschiebbare Verdampfungseinrichtung, die einen weitgehend gasfreien Beschlag nach Zusammensetzung der Apparatur im Hochvakuum herzustellen gestattet.

Die Messungen ergeben innerhalb der Fehlergrenzen eine Übereinstimmung der beobachteten Werte der Höchstgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Frequenz des bestrahlenden Lichtes mit den aus der Einsteinschen Gleichung errechneten.

Eine ausführliche Mitteilung erscheint demnächst in den Annalen der Physik.

Dresden, Physikalisches Institut der Sächsischen Technischen Hochschule, Januar 1929.

L. Bergmann u. W. Düring (Breslau), Experimentelle Untersuchungen der Veränderung der Dielektrizitätskonstante eines verdünnten Gases durch Elektronen.

Die von verschiedener Seite aufgestellte Formel für die Dielektrizitätskonstante ε eines ionisierten Gases beim Durchgang einer elektrischen Welle mit der Kreisfrequenz ω

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{4\pi N e^2 m}{m^2\omega^2 + f^2},$$

in der ε_0 die Dielektrizitätskonstante des nicht ionisierten Gases, N die Anzahl der Ionen bzw. Elektronen im Kubikzentimeter des Gases, e die Ladung und m die Masse eines Ions bzw. Elektrons und f eine Reibungskonstante bedeutet, wird experimentell quantitativ geprüft. Die Messungen der Dielektrizitätskonstanten werden nach der bekannten zweiten Drudeschen Methode ausgeführt. Der Versuchskondensator befindet sich im Hochvakuum und der Raum zwischen den Kondensatorplatten kann von einer Glühkathode aus mit Elektronen beschickt werden. Die Elektronendichte wird zwischen 0 und $4 \cdot 10^7$ Elektronen pro ccm variiert. Die Messungen werden mit Wellenlängen zwischen 100 und 250 cm ausgeführt und ergeben eine Verkleinerung der Dielektrizitätskonstanten im Sinne der oben angegebenen Formel. Die gemessenen Werte stimmen mit den errechneten innerhalb der Fehlergrenzen gut überein. Die Arbeit erscheint demnächst ausführlich in den Annalen der Physik.

Hermann Senftleben und Ottilie Richemeier (Breslau), Experimentelle Untersuchungen über den Reaktionsverlauf bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen.

Ausgehend von den Untersuchungen von Senftleben (Zeitschr. f. Phys. **32**, 922, 1925 und **33**, 871, 1925) über die Bestimmung des Dissoziationszustandes eines Gases auf Grund der Messung des Wärmeleitvermögens desselben, haben die Verf. den zeitlichen Verlauf der Reaktion $H + H = H_2$ näher verfolgt. Es erwies sich als möglich, eine Methode zur quantitativen Untersuchung derartiger Reaktionen auszubauen.

Digitized by Google

Die bisher für Wasserstoff vorliegenden Ergebnisse zeigen einen Verlauf der Reaktion, der mit dem theoretisch zu erwartenden im Einklang ist.

Eine ausführliche Mitteilung erscheint in der Physikalischen Zeitschrift.

K. Schuster und E. Waetzmann (Breslau), Über den Nachhall in geschlossenen Räumen.

Die Berechnung der Nachhalldauer eines geschlossenen Raumes wird als Randwertaufgabe durchgeführt, und es wird diskutiert, welche Nachhalldauer die günstigste ist.

BESPRECHUNGEN.

W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik. (Teubners Lehrbücher der mathematischen Wissenschaften Bd. XXXIV.) 2. Aufl. Nachdruck der 1. Auflage, ergänzt durch eine spätere Arbeit des Verfassers und mit einem Geleitwort von Professor M. v. Laue. 8°. XXVI u. 78 S. Mit 213 Fig. im Text und mit einer Tafel. Leipzig, B. G. Teubner. 1928. Geb. RM. 41.—.

Die erste Ausgabe dieses 1910 erschienenen Werkes ist in dieser Zeitschrift, Bd. 12, S. 118, 1911 eingehend besprochen worden. In einem von M. v. Laue der neuen Ausgabe beigefügten Geleitwort wird die Bedeutung und die Eigenart des Voigtschen Buches kurz gewürdigt:

„Aber jene ganze Epoche beschäftigte sich überhaupt weniger mit der Molekulartheorie als mit der Phänomenologie der Kristalle. Und was sie darin geschaffen hat und was deshalb den überwiegenden Teil dieses Buches bildet, hat gerade wegen seines rein formalen Charakters, den man ihr manchmal zum Vorwurf gemacht hat, einen bleibenden Wert . . .

. . . Aber es erscheint kaum möglich, Voigts Buch daraufhin umzuarbeiten. Es ist in seiner konsequenten Durcharbeitung in den Beziehungen, die von einem Kapitel zum anderen führen, ein Meisterwerk, das man durch Veränderungen im einzelnen nur zerstörte. Will man hier etwas verbessern, so muß man ein ganz neues Buch schreiben. Und wer unter den neuen Physikern versenkte sich wohl mit so viel Liebe in den Gegenstand, wie Woldemar Voigt es getan? Ohnedem aber wird sicher nichts Gleichwertiges geschaffen."

Hiermit ist in der Tat alles Wesentliche über den Charakter des Voigtschen Buches gesagt. Gewiß liebte es auch Voigt, für seine Theorien ein molekulartheoretisches Bild zu suchen und empfand es als einen Mangel der Theorie, wenn ein solches sich nicht finden ließ. In seinen Veröffentlichungen dagegen wurden dergleichen Hilfsvorstellungen nach Möglichkeit vermieden, da sie speziellere Hypothesen enthalten als zur Aufstellung der Theorien nötig sind, und die sich daher der Kontrolle durch das Experiment entziehen. Er hielt es für unzweckmäßig, ein spezielles (z. B. mechanisches) Atommodell anzugeben, wenn die abgeleiteten Resultate sich bereits aus allgemeinen Grundsätzen der Mechanik, denen ja jedes spezielle mechanische Modell genügen muß, gewinnen ließen. Diesem Streben, nicht mehr Hypothesen zu Hilfe zu nehmen, als unbedingt zur Aufstellung der Differentialgleichungen nötig ist, entspringt jene phänomenologische Art der Darstellung, welche bereits die früheren Werke, insbesondere das „Compendium der Theoretischen Physik" und die „Thermodynamik" charakterisiert; sie findet sich in größter Vollendung in der einheitlichen Darstellung der Kristallphysik in dem vorliegenden Buche.

Försterling.

W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen. I. Teil: XII u. 245 S. und II. Teil: X u. 168 S. Berlin, Julius Springer. 1928. RM 34.—, geb. RM 36.40.

Das Erscheinen dieser schon lange angekündigten Monographie wurde von jedem Spektroskopiker sicher mit Freude begrüßt. Es war ein glücklicher Gedanke, dem zweiten Teil, der die im Titel genannten graphischen Darstellungen enthält, durch einen ersten textlichen Teil zu beleben, denn dadurch wird das Buch auch für den wertvoll, der sich in das Gebiet der Spektralserien einarbeiten will.

Der erste Teil behandelt nach einem kurzen einleitenden Kapitel ausführlich die Spektren von H und $He+$. In historischer Folge wird die Bohrsche und Sommerfeldsche Theorie des H-Atoms entwickelt, die n_k-Klassifikation der Terme dargestellt und dann die neuere Entwicklung anschaulich geschildert (rotierendes Elektron, n_{ij}-Klassifikation). Bei der Besprechung der Spektren von Atomen mit einem Valenzelektron dient das Lithium-Bogenspektrum dazu, die Termformeln, die verschiedenen Serien und Terme in plastischer Weise darzustellen und die Symbolik zu vermitteln. Die Dublett-Struktur wird am Na-Spektrum erläutert. In gleich anschaulicher Weise finden die Spektren der Atome und Ionen mit zwei und drei Valenzelektronen ihre Behandlung; kurz eingeflochten sind immer Betrachtungen über die modellmäßige Deutung der Terme. Im siebten Kapitel werden die Röntgenspektren behandelt und in einem achten die Bedeutung des Moseleyschen Gesetzes für die optischen Terme. Der übrige Teil des Buches ist den „anomalen" Termen gewidmet und den serienlosen Spektren einiger Ionen mit zwei Valenzelektronen.

Der zweite Teil enthält die graphischen Darstellungen. Für die bekanntesten Spektren wird zuerst die Darstellung des Gesamtspektrums in der Skala der Wellenzahlen und Zerlegung in Einzelserien gegeben, dann das Term-(Niveau-)schema. Wenn auch für genauere, eingehendere Rechnungen ein Termtabellenwerk unentbehrlich sein wird, so erhält man doch durch diese graphischen Darstellungen mit

Digitized by Google

einem Schlag den gewünschten Einblick in die Struktur eines Spektrums. Für die große Mühe die sich Grotrian mit der Herstellung der musterhaft angelegten und ausgeführten Zeichnungen gemacht hat, wird jeder Spektroskopiker ihm reichen Dank wissen.

Die dem Andenken Carl Runges gewidmete Monographie stellt eine wertvolle Bereicherung der spektroskopischen Literatur dar. Sie kann dem Studierenden als Einführung in das Gebiet der Gesetzmäßigkeiten der Linienspektren sehr empfohlen werden, enthält aber auch für den Forscher auf diesem Gebiet vieles Neue, oder altes in neuer Form.

K. W. Meißner.

Tagesereignisse.

Ernst Abbe-Gedächtnispreis. Der von der Carl Zeiss-Stiftung zu Jena begründete Ernst Abbe-Gedächtnispreis und die damit verbundene Abbe-Medaille, die im Jahre 1928 zum ersten Male für Anwendungsgebiete der Mathematik und Physik zur Vergebung kommen sollten, sind nach dem Urteil des Preisgerichts (Prof. Hecker-Jena, Prof. Prandtl-Göttingen, Prof. Zenneck-München) dem Professor Dr. Dr. ing. h. c. Alexander Meissner-Berlin, dem „Erfinder des Röhrengenerators", zuerkannt worden.

Die Danziger Hochschule lädt ein. Die Technische Hochschule der Freien Stadt Danzig feiert vom 18.—20. Juli 1929 ihr fünfundzwanzigjähriges Bestehen, das — wissenschaftlich und kulturell gleich bedeutsam — festlich begangen werden soll. Die Hochschule der alten Hansastadt an der Ostsee erwartet in diesen Festtagen ihre Angehörigen, ihre Freunde, ihre früheren Lehrer und Schüler aus aller Welt.

Die Erinnerung an Danzig und an hier verlebte schöne Sommertage wird in vielen den Wunsch lebendig werden lassen, dieses Fest mit uns zu begehen. Kommt alle, die Ihr Verständnis habt für die Kultur des Ostens, für ihre Aufgaben und ihre Schwierigkeiten!

Teilt uns möglichst bald mit, ob wir Euch mit Euren Angehörigen erwarten dürfen. Werbt auch bei Euren Freunden für diese Fahrt. Ihr könnt zu Wasser, zu Land oder in der Luft hierherkommen. Wir möchten möglichst zeitig für gute Unterkunft versorgen.

Gebt also schnell Eure Zusagen an die Hauptgeschäftsstelle unserer Hochschule. Wir freuen uns auf Euer Kommen!

Rektor und Senat
der Technischen Hochschule Danzig.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Braunschweig Dr. Lübcke für Physik, an der Universität Tübingen Dr. F. Seidel für Chemie.

Ernannt: Der a. o. Professor für angewandte Mathematik an der Universität Königsberg Dr. Theodor Kaluza zum ord. Professor der Mathematik an der Universität Kiel (an Stelle des verstorbenen Dr. Ernst Steinitz), der Privatdozent an der Technischen Hochschule München Dr. Ferdinand Oberhauser zum ord. Professor für Chemie an der Universität Santiago de Chile, der wissenschaftliche Hilfsarbeiter am Institut für theoretische Physik an der Universität Hamburg Privatdozent Dr. Pascual Jordan zum a. o. Professor, der Privatdozent der physikalischen Chemie an der Universität Gießen Dr. Lothar Hock zum a. o. Professor ebenda.

Gestorben: Der Vorstand des Laboratoriums für organische und pharmazeutische Chemie an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. William Küster, Professor Dr. Edmund Parow (chemische Technologie) in Berlin-Grunewald, der Professor für Chemie an der Northwestern University in Chicago Dr. Hermann Redenbaugh, der frühere ord. Professor für Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Darmstadt Geheimer Rat Dr. Erasmus Kittler, der Vorstand der Physikalischen Abteilung der. Accumulatoren Fabrik Berlin Professor Dr. Bruno Donath, der Professor der anorganischen Chemie an der Technischen Hochschule Trondhjem Dr. Erling Schreiner, der ord. Professor der organischen Chemie an der Universität Lausanne Dr. Fréderic Kehrmann.

Angebote.

Physiker

mit abgeschlossenem Studium und Praxis in

Elektrotechnik, Gastechnik und Metallographie

für Forschungslaboratorium auf dem

Autogengebiet

gesucht. Angebote mit Lebenslauf, Zeugnisabschriften, Lichtbild und Gehaltsansprüchen sind zu richten unter **V. 4008** an **„Ina" Annoncen-Expedition, Berlin W 9.**

Laboratoriums-Ingenieur

mit Erfahrungen auf dem Gebiete der

Niederfrequenz- und Lautsprechertechnik

von größerer Firma Mitteldeutschlands zum baldigen Antritt gesucht. Jüngere, möglichst akademisch gebildete Herren, die Erfahrungen in der Konstruktion von Niederfrequenz-Verstärkern bei größeren Firmen bereits gesammelt haben, werden bevorzugt. Ausführliche Bewerbungen mit Zeugnisabschriften, Gehaltsansprüchen u. Angabe des frühesten Eintrittstermines werden erbeten unt. **S.H.15** a.d. Verlag dieser Zeitschrift.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig

Digitized by Google

MAY 10 1929

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 13.70 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 11.20, im Ausland $ 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Reichsmark —.35, Beilagen mit Reichsmark 60.– berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Lotzestr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 8. Ausgegeben am 15. April 1929. Nr. 780. Printed in Germany. 30. Jahrgang.

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

Ph. Frank, Die Grundbegriffe der analytischen Mechanik als Grundlage der Quanten- und Wellenmechanik. S. 209—228.

Originalmitteilungen:

H. Lorenz, Der Widerstand von Rohrkrümmern. S. 228—230.

B. Gutenberg, Über Fortpflanzung von elastischen Wellen in viskosen Medien. S. 230—231.

O. Martienssen, Antwort auf die Bemerkungen des Herrn Glitscher zu meiner Arbeit in der Physik. Zeitschr. **29**, 295, 1928. S. 231—232.

K. Glitscher, Erwiderung S. 232.

O. Martienssen, Schluß-Erwiderung. S. 232.

E. Kobel, Die Verdampfung an der Kathode des Hg-Lichtbogens. S. 233—235.

V. M. Schulgin, Einige Versuche mit dem elektrolytischen Generator. S. 235—237.

H. Kniepkamp, Zur Wirkungsweise des Elektronenzählrohres von Geiger und Müller. S. 237—238.

Fr. Hoffmann, Über die Hartmannsche Beziehung zur Eichung von Spektralapparaten. S. 238—239.

F. Kirchhof, Über Phosphoreszenz und photochemische Wirkung einiger mit ultraviolettem Licht bestrahlter organischer und anorganischer Substanzen. S. 240—241.

Besprechungen:

D. M. Smith, Visual lines for spectrum analysis. S. 241.

Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1929. S. 242.

Berichtigung. S. 248.

Personalien. S. 248.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Digitized by Google

o. Prof. Dr. H. BARKHAUSEN

Direktor des Instituts für Schwachstromtechnik an der Technischen Hochschule in Dresden

ELEKTRONEN-RÖHREN

1. Band: **Elektronentheoretische Grundlagen — Verstärker.** 3. Auflage. VI und 140 Seiten 8° mit 54 Abbildungen. Brosch. RM 4.—, Ganzleinen RM 6.—

2. Band: **Röhrensender.** 3. Auflage. VI und 121 Seiten 8° mit 69 Abbildungen. Brosch. RM 4.—, Ganzleinen RM 6.—

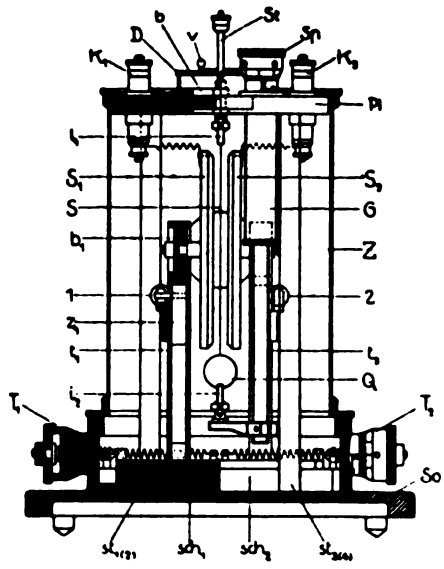
3. Band: **Empfänger.** Erscheint im April 1929. VI und 255 Seiten 8° mit 124 Abbildungen. Brosch. ca. RM 8.—, Ganzleinen ca. RM 10.—

Das Standardwerk über die Elektronenröhren, das jeder, der mit ihnen arbeitet, besitzen sollte. Die vielen komplizierten Vorgänge bei Schaltungen werden jedem, der das Buch von Grund auf kennt, leicht erscheinen und sich zwanglos erklären. Zusammenfassungen am Ende jedes Kapitels erleichtern es ungemein, die Quintessenz aus dem Gebotenen zu ziehen. (Radio-Umschau)

VERLAG S. HIRZEL / LEIPZIG C 1

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923. Seite 166—170

Katalog 30, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 8 | 15. April 1929 | Redaktionsschluß für Nr. 10 am 1. Mai 1929 | 30. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

Ph. Frank, Die Grundbegriffe der analytischen Mechanik als Grundlage der Quanten- und Wellenmechanik. S. 209.

Originalmitteilungen:

H. Lorenz, Der Widerstand von Rohrkrümmern. S. 228.

B. Gutenberg, Über Fortpflanzung von elastischen Wellen in viskosen Medien. S. 230.

O. Martienssen, Antwort auf die Bemerkungen des Herrn Glitscher zu meiner Arbeit in der Physik. Zeitschr. **29**, 295, 1928. S. 231.

K. Glitscher, Erwiderung. S. 232.

O. Martienssen, Schluß-Erwiderung. S. 232.

E. Kobel, Die Verdampfung an der Kathode des Hg-Lichtbogens. S. 233.

V. M. Schulgin, Einige Versuche mit dem elektrolytischen Generator. S. 235.

H. Kniepkamp, Zur Wirkungsweise des Elektronenzählrohres von Geiger und Müller. S. 237.

Fr. Hoffmann, Über die Hartmannsche Beziehung zur Eichung von Spektralapparaten. S. 238.

F. Kirchhof, Über Phosphoreszenz und photochemische Wirkung einiger mit ultraviolettem Licht bestrahlter organischer und anorganischer Substanzen. S. 240.

Besprechungen:

D. M. Smith, Visual Lines for Spectrum Analysis. S. 241.

Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1929. S. 242.

Berichtigung. S. 248.

Personalien. S. 248.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die Grundbegriffe der analytischen Mechanik als Grundlage der Quanten- und Wellenmechanik[1]).

Von Philipp Frank.

Inhaltsverzeichnis.

1. Einleitung.
2. Einführung der Klammerausdrücke.
3. Integrale und Uhrenausdrücke.
4. Vollständige Systeme von linearen partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung.
5. Vollständige Systeme und Funktionengruppen.
6. Rechenregeln für das Operieren mit Klammerausdrücken.
7. Polargruppen und ausgezeichnete Funktionen.
8. Kanonische Gestalt einer Gruppe und kanonische Transformationen.
9. Involutionssysteme.
10. Kanonische Form der Gruppe der Integrale eines mechanischen Systems.
11. Das Integrationsproblem vom Standpunkt der Gruppenauffassung.
12. Darstellung der Bewegungsgleichungen durch Klammerausdrücke allein.
13. Analogie zur Quantenmechanik.
14. Volles Involutionssystem und Wellenfunktion.
15. Hamilton-Jacobische Integrationsmethode.
16. Separation der Veränderlichen.
17. Wellen und Bahnkurven.
18. Die Schrödingerschen Wellen.
19. Die vollständige Figur von Wellenflächen und Bahnkurven.
20. Auffassung der vollständigen Figur als „Punktwolke".
21. Punktwolke und Undulationstheorie.
22. Wann definiert eine einzelne Bahnkurve eine vollständige Figur?
23. Der mehrdimensionale harmonische Oszillator als Beispiel zu Nr. 22.

1) Der folgende Bericht ist die erweiterte Wiedergabe eines Referates auf dem VI. Kongreß der russischen Physiker in Nischnij-Nowgorod am 10. August 1928.

1. Einleitung.

Wir wissen heute, daß die klassische Mechanik nicht allgemeingültige Naturgesetze enthält, sondern nur ein mathematisches Schema, mit dessen Hilfe sich gewisse Gruppen von Erscheinungen mit mehr oder weniger guter Annäherung beschreiben lassen. Für Erscheinungen, bei denen dieses Schema nicht ausreicht, hat man seit jeher gesucht, ein neues durch „Verallgemeinerung" der Ansätze der klassischen Mechanik zu finden. „Verallgemeinerung" ist aber ein unendlich vieldeutiges Verfahren; es kommt darauf an zu wissen, welche Bestandteile des alten Schema als wesentlich beizubehalten sind und welche nicht. Und je nach der Wahl dieser Bestandteile ergeben sich verschiedene „Verallgemeinerungen". Wir wollen vielleicht drei Arten aufzählen.

Zuerst hielt man das Schema des Kraftgesetzes: Kraft = Masse × Beschleunigung für das Wesentliche an der Mechanik und suchte die Verallgemeinerung in immer komplizierteren Funktionen für die Abhängigkeit der Kraft von Lage und Geschwindigkeit, immer komplizierteren Annahmen über die Verteilung der Massen.

Digitized by Google

Dieser Standpunkt entspricht dem, was man früher als „mechanistische Naturauffassung" bezeichnete, und was man aus Gewohnheit und noch mehr unter dem bewußten und unbewußten Einfluß veralteter metaphysischer Theorien und Triebe für das allein den Erkenntnistrieb befriedigende Schema hielt. Diese Versuche sind eigentlich schon an der Unmöglichkeit gescheitert, die elektromagnetischen Feldgleichungen ungezwungen in dieses Schema zu pressen. Die Annahmen über Kräfte und Massenverteilungen wurden bald so kompliziert, daß man die Versuche aufgab. Es wird oft nicht beachtet, daß diese Kompliziertheit nicht nur aus Gründen der „Bequemlichkeit" zum Ablassen von diesem Wege zwang, sondern daß nur bei einfachen Annahmen über die Kräfte die Newtonsche Mechanik überhaupt etwas über die Natur aussagt. Wenn sie mehr sein soll als eine bloße mathematische Form, in die sich schließlich alles zwängen ließe, muß der Newtonsche Ansatz lauten: „die Bewegungen lassen sich durch einfache Annahmen über die Kräfte nach dem Schema Kraft = Masse × Beschleunigung darstellen".

Die zweite Art der Verallgemeinerung ist die relativistische Mechanik. Hier verzichtete man überhaupt auf die Darstellung des elektromagnetischen Feldes durch Verallgemeinerung der Newtonschen Gesetze, wollte aber wenigstens die Bewegungen der Massen im Felde nach Analogie der klassischen Mechanik verstehen. Man gab das Newtonsche Schema auf, man versuchte nicht mehr, die Beschleunigungen der Massen in einfacher Weise als Funktion der gegenseitigen Lage der Körper darzustellen, man behielt vielmehr von der Newtonschen Mechanik als den wesentlichen Bestandteil das Hamiltonsche Variationsprinzip bei, und setzte nur unter das Integralzeichen anstatt der klassischen Hamiltonschen Funktion eine allgemeinere Größe, die invariant gegenüber der Gruppe der Lorentztransformationen ist, weil diesen gegenüber auch die schon bekannten Maxwell-Lorentzschen Feldgleichungen invariant waren. Dadurch spielten im Integranden Raum- und Zeitkoordinaten eine ähnliche Rolle, und man erhielt durch denselben Formalismus wie in der klassischen Mechanik durch Nullsetzen der ersten Variation neue Bewegungsgleichungen. Ich übergehe die ganz ähnliche Verallgemeinerung, die in der allgemeinen Relativitätstheorie stattfand, und gehe davon aus, daß auch die relativistische Mechanik nicht imstande war, die Vorgänge im Atom, die sich in der Erscheinung der Linienspektren äußerten, darzustellen.

Man gelangte nach mehreren tastenden Versuchen zu einer dritten Verallgemeinerung des Newtonschen Schemas, der Quantenmechanik, wie sie in den Arbeiten von Heisenberg, Born, Jordan, Schrödinger, Dirac u. a. in den letzten Jahren entwickelt wurde. Man sah jetzt an der klassischen Mechanik gerade das als wesentlich an, was die meisten Physiker eigentlich nur für eine mathematische Spielerei gehalten hatten, nämlich die Darstellung der Mechanik durch die Poissonschen Klammerausdrücke und durch die Theorie der Berührungstransformationen. Die Begriffe Masse und Kraft haben ihre Bedeutung verloren, und nur jene abstrakte Gestalt der klassischen Mechanik, wo sich alles durch die abstrakten gruppentheoretischen Begriffe ausdrückt, eignet sich zur Verallgemeinerung. Wenn wir daher jetzt die klassische Mechanik rückwärts vom Standpunkt der Quantenmechanik betrachten, ergibt sich eine ganz andere Verteilung der Aufmerksamkeit zwischen den für physikalisch wichtig und unwichtig gehaltenen Teilen. So wie wir vom Standpunkt der relativistischen Mechanik plötzlich an der klassischen Mechanik neue Gesichtspunkte bemerkten, daß z. B. auch dort Raum- und Zeitkoordinaten als gleichberechtigt betrachtet werden können und dann bei Bildung der Bewegungsgleichungen aus dem Hamiltonschen Prinzip sich ebenso wie in der Relativitätsmechanik sich Impuls- und Energiesätze als Komponenten einer und derselben Vektorgleichung ergaben, so sieht man auch rückwärts vom Standpunkt der Quantenmechanik, daß viele Sätze derselben in der klassischen Mechanik formal schon vorgebildet waren, ohne daß man dieser Form eine Wichtigkeit beimaß.

Wir wollen nun im folgenden eine Darstellung der klassischen Mechanik von diesem Standpunkt aus geben, so daß in ihr diejenigen Begriffsbildungen und Sätze am stärksten hervortreten werden, die sich zum Zwecke des Übergangs zur Quantenmechanik als die wesentlichen erwiesen haben. Wir werden zu diesem Zweck von einer mathematischen Theorie viel Gebrauch machen, die bisher explizit in den Darstellungen noch wenig benutzt wurde, nämlich der von S. Lie entwickelten Theorie der Funktionengruppen[1]).

2. Einführung der Klammerausdrücke.

Jedes mechanische System ist nach der klassischen Mechanik dadurch gekennzeichnet, daß seine Hamiltonsche Funktion H in ihrer Abhängigkeit von dem Zustand des Systems gegeben ist. Dieser Zustand ist, wenn wir ein System

1) Sophus Lie, Gesammelte Abhandlungen, III. Bd., Kristiania und Leipzig 1922, S. 32ff. (Die betreffende Arbeit stammt aus dem Jahre 1873.)

Digitized by Google

von n Freiheitsgraden vor uns haben, durch Angabe der n generalisierten Koordinaten $q_1, q_2 \ldots q_n$ und der n generalisierten Impulskomponenten $p_1, p_2 \ldots p_n$ bestimmt. Jede Funktion der $2n$ Größen $q_1 \ldots q_n, p_1 \ldots p_n$ heißt eine Zustandsfunktion des Systems. Die zeitliche Änderung der Zustandsgrößen bei der Bewegung des Systems ist durch die Hamiltonschen kanonischen Bewegungsgleichungen bestimmt, also durch

$$\frac{dq_j}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_j}, \quad \frac{dp_j}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_j} \; (j = 1, 2 \ldots n). \tag{1}$$

Dann folgt für die zeitliche Änderung einer beliebigen Zustandsfunktion f aus

$$\frac{df}{dt} = \sum_{j=1}^{n} \left(\frac{\partial f}{\partial q_j} \frac{dq_j}{dt} + \frac{\partial f}{\partial p_j} \frac{dp_j}{dt} \right) \tag{2}$$

und Einsetzen von (1), wenn wir den Poissonschen Klammerausdruck zweier Zustandsfunktionen f und g durch

$$(f, g) = \sum_{j=1}^{n} \left(\frac{\partial f}{\partial p_j} \frac{\partial g}{\partial q_j} - \frac{\partial f}{\partial q_j} \frac{\partial g}{\partial p_j} \right) \tag{3}$$

definieren, die einfache Formel

$$\frac{df}{dt} = (H, f). \tag{4}$$

Sie enthält als Spezialfälle, wenn wir als Zustandsfunktion f die Zustandsgrößen q_j, p_j selbst wählen, die Bewegungsgleichungen (1), die sich dann in der Form

$$\frac{dq_j}{dt} = (H, q_j), \quad \frac{dp_j}{dt} = (H, p_j) \quad (j = 1, 2 \ldots n) \tag{5}$$

schreiben lassen.

Wenn der Klammerausdruck zweier Zustandsfunktionen f und g verschwindet, so sagt man: sie sind „involutorisch" oder „in Involution zueinander"; ist ihr Klammerausdruck gleich 1, so nennt man sie „kanonisch konjugiert" zueinander, also

$$\begin{aligned} &(f, g) = 0: \; f \text{ und } g \text{ in Involution} \\ &(f, g) = 1: \; f \text{ und } g \text{ kanonisch konjugiert.} \end{aligned} \tag{6}$$

3. Integrale und Uhrenausdrücke.

Wenn eine Zustandsfunktion f während der ganzen Bewegung des Systems ihren Wert mit der Zeit nicht ändert, nennen wir sie ein Integral[1]) des Systems. Aus (4) folgt, daß f dann und nur dann ein Integral des Systems ist, wenn

$$(H, f) = 0 \tag{7}$$

gilt, also f in Involution zur Hamiltonschen Funktion H liegt. Da H nach der Definition (3) zu sich selbst involutorisch ist, so ist H selbst ein Integral, das man in der Mechanik das Energieintegral nennt. Wenn eine Zustandsfunktion mit der Zeit sich so ändert, daß ihre Änderung uns die verflossene Zeit selbst gibt, so kann die Kenntnis von f zur Konstruktion einer Uhr verwendet werden; wir nennen daher f einen „Uhrenausdruck". Dann muß $\frac{df}{dt} = 1$ sein und daher nach (4):

$$(H, f) = 1. \tag{8}$$

Die Uhrenausdrücke sind also zu H kanonisch konjugiert.

Man kann sich nach der üblichen Art leicht eine Übersicht über die Anzahl der voneinander unabhängigen Integrale des Systems verschaffen. Die allgemeine Integration der $2n$ Differentialgleichungen erster Ordnung in (1) ergibt die $2n$ Zustandsgrößen q_j, p_j als Funktionen der Zeit t und von $2n$ willkürlichen Konstanten $c_1, c_2 \ldots c_{2n}$. Dabei ist aber zu beachten, daß eine dieser Konstanten nur additiv zu t hinzutreten kann, weil in den Gleichungen t nicht explizit vorkommt, sondern nur dt. Wir können also die allgemeinen Lösungen so ansetzen, daß wir die Zustandsgrößen als Funktionen von $t - t_0$ und den $2n - 1$ willkürlichen Konstanten $c_1, c_2 \ldots c_{2n-1}$ ansehen, wobei t_0 auch eine willkürliche Konstante ist. Lösen wir die so erhaltenen $2n$ Gleichungen nach den $2n$ Größen $c_1, c_2 \ldots c_{2n-1}, t - t_0$ auf, so erhalten wir Beziehungen der Form

$$\begin{aligned} &f_j(q_1 \ldots q_n, p_1 \ldots p_n) = c^j \quad (j = 1, 2, \ldots 2n-1) \\ &f_{2n}(q_1 \ldots q_n, p_1 \ldots p_n) = t - t_0. \end{aligned} \tag{9}$$

In den $f_1 \ldots f_{2n-1}$ haben wir dann $2n - 1$ unabhängige Integrale vor uns, und zwar alle solchen. Jedes andere läßt sich durch sie ausdrücken. Gleichzeitig haben wir in f_{2n} einen Uhrenausdruck gewonnen.

Nach (7) muß sich die Frage nach der Anzahl der unabhängigen Integrale auch so stellen lassen: wie viele Zustandsfunktionen gibt es, die zu einer gegebenen in Involution liegen? Wir wollen die Frage beantworten, indem wir sie als Spezialfall einer allgemeineren von S. Lie beantworteten Frage auffassen.

4. Vollständige Systeme von linearen partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung.

Zunächst kann man die zuletzt gestellte Frage dahin verallgemeinern, daß man an Stelle der

1) Oft verwendet man die Bezeichnung „Integral" in allgemeinerem Sinn und bezeichnet dann die hier Integrale genannten Zustandsfunktionen genauer als „zeitunabhängige Integrale".

Digitized by Google

einen Zustandsfunktion H deren r setzt und das Problem aufwirft: wie viele Zustandsfunktionen f gibt es, die zu r gegebenen $g_1, g_2 \ldots g_r$ in Involution sind? Die gesuchten f müssen offenbar die folgenden Gleichungen befriedigen:

$$(g_1, f) = 0, \quad (g_2, f) = 0, \ldots (g_r, f) = 0. \quad (10)$$

Es sind dies r linear homogene partielle Differentialgleichungen erster Ordnung für f als Funktion der $2n$ Zustandsgrößen $q_1, \ldots q_n, p_1 \ldots p_n$. Wir betrachten zunächst ein beliebiges derartiges System. Wenn wir den Operator A_j durch

$$A_j(f) = \sum_{k=1}^{n} \left(a_{kj} \frac{\partial f}{\partial q_k} + a'_{kj} \frac{\partial f}{\partial p_k} \right) \quad (11)$$

definieren, wobei die a_{kj}, a'_{kj} beliebige Zustandsfunktionen sind, hat das genannte allgemeine System die Gestalt:

$$A_j(f) = 0, \quad (j = 1, 2, \ldots r). \quad (12)$$

Dabei nehmen wir an, daß die r Gleichungen (12) voneinander linear unabhängig sind, d. h. daß keine durch Linearkombination der anderen erhalten werden kann, auch wenn wir Koeffizienten zulassen, die selbst Zustandsfunktionen sind. Es ist klar, daß die Gleichungen (12) um so weniger gemeinsame Lösungen haben, je größer ihre Zahl ist. Wenn $r = 2n$, so sieht man leicht, daß sie überhaupt keine gemeinsame Lösung haben, außer der trivialen $f =$ konstant. Denn in diesem Fall haben wir $2n$ gewöhnliche lineare homogene Gleichungen mit nichtverschwindender Determinante in den $2n$ unbekannten Größen $\frac{\partial f}{\partial q_k}$, $\frac{\partial f}{\partial p_k}$ vor uns, woraus das Verschwinden dieser Größen, also die Konstanz von f folgt. Ist aber $r < 2n$, so läßt sich zeigen, daß die Anzahl der gemeinsamen Lösungen niemals größer als $2n - r$ sein kann.

Es ist zunächst klar, daß durch Anwendung des Operators A_k auf eine der Gl. (12) Ausdrücke der Form $A_k(A_j(f))$ hervorgehen, die auch die zweiten partiellen Ableitungen von f nach den Zustandsgrößen enthalten. Bildet man aber die Kombinationen der Gestalt $A_k(A_j(f)) - A_j(A_k(f))$, so sieht man leicht durch Ausrechnen nach der Definition (11), daß sich die zweiten Ableitungen wegheben und wieder Ausdrücke entstehen, die linear homogen in den $\frac{\partial f}{\partial q_j}$, $\frac{\partial f}{\partial p_j}$, sind, also genau von der Gestalt der $A_j(f)$ selbst. Es ist ferner klar, daß die gemeinsamen Lösungen des Gleichungssystems der r Gleichungen (12) auch Lösungen der ihnen ganz gleichgestalteten Gleichungen

$$A_k(A_j(f)) - A_j(A_k(f)) = 0, \quad j,k = 1, 2 \ldots r \quad (13)$$

sind. Wenn die Kombinationen der Gestalt (13) nicht linear abhängig von den r Ausdrücken $A_j(f)$ selbst sind, kann man die Gl. (13) einfach den r Gleichungen in (12) hinzufügen und enthält ein System mit genau denselben gemeinsamen Lösungen f, das aber aus mehr als r Gleichungen besteht. Damit nehmen wir an, daß keine Relationen der Gestalt

$$A_k(A_j(f)) - A_j(A_k(f)) = \sum_{s=1}^{r} C_s A_s(f) \quad (14)$$

bestehen. Man kann dieses Verfahren fortsetzen, indem man aus den linken Seiten der jetzt vermehrten Gleichungen (12) immer wieder Kombinationen der Gestalt (13) bildet. Schließlich wird man zu einem Gleichungssystem der Gestalt

$$A_j(f) = 0 \quad (j = 1, 2 \ldots r, r+1 \ldots r+l) \quad (15)$$

geführt, bei dem jede Kombination (13) der linken Seiten sich in der Art (14) als Linearkombination der der $r + l$ Größen $A_j(f)$ selbst darstellen läßt. Wenn das erst für $r + l = 2n$ erreicht wäre, so gäbe es nach dem schon Gesagten überhaupt keine gemeinsamen Lösungen f der Gl. (15), also auch nicht der Gl. (12). Wir wollen daher annehmen, daß dieser „Sättigungszustand" des Systems (12) sich schon für $r + l < 2n$ erreichen läßt. Wir nennen das „gesättigte" System (15) ein vollständiges System von linearen partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung. Man kann also die Integration jedes Systems (12) auf die eines vollständigen Systems zurückführen, da beide dieselben gemeinsamen Lösungen f besitzen. Wir wollen daher der Einfachheit halber annehmen, daß (12) selbst schon ein vollständiges System ist.

Von jedem vollständigen System läßt sich nun zeigen[1]), daß es genau $2n - r$ verschiedene Lösungen besitzt. D. h. es gibt $2n - r$ Zustandsfunktionen, zwischen denen keine Identität besteht, und die alle gemeinsame Lösungen von (12) sind. Ferner läßt sich jede gemeinsame Lösung von (12) durch die genannten $2n - r$ speziellen Lösungen identisch ausdrücken. Dabei sind hier unter Identitäten nicht nur linear-homogene, sondern allgemeine zu verstehen. Da jedes nicht vollständige System aus r Gleichungen sich zu einem vollständigen mit mehr als r Gleichungen ergänzen läßt, hat es offenbar weniger als $2n - r$ gemeinsame Lösungen.

1) Den Beweis, der hier nicht geführt ist, findet man z. B. in E. Goursat, Vorlesungen über die Integration der partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung, übersetzt von H. Maser, Leipzig 1893. Dies ist überhaupt das empfehlenswerteste Lehrbuch dieses für den Physiker jetzt wichtig gewordenen Gebietes.

Digitized by Google

5. Vollständige Systeme und Funktionengruppen.

Wenn wir nun wieder zur Frage der gemeinsamen Lösungen von (10) zurückkehren, so können wir sie so formulieren: Wann bilden die r Gleichungen (10) ein vollständiges System? Sophus Lie hat gezeigt[1]), daß es dabei auf die Poissonschen Klammerausdrücke der $g_1 \ldots g_r$ ankommt. Er hat den fundamentalen Satz bewiesen: wenn die sämtlichen Klammerausdrücke der g_j sich identisch durch die Funktionen g_j selbst ausdrücken lassen, sind die Gl. (10) ein vollständiges System, haben also $2n - r$ verschiedene Lösungen. Die Voraussetzungen über die g_j lassen sich also so aussprechen: sie sollen voneinander unabhängig sein (nicht nur linear unabhängig) und ihre Klammerausdrücke sollen sich identisch in folgender Weise darstellen lassen:

$$(g_j, g_k) = f_{jk}(g_1, g_2 \ldots g_r) \quad (j, k = 1, 2 \ldots r). \tag{16}$$

Wenn wir den Beweis des Lieschen Satzes führen wollen, müssen wir von der nach der Schreibweise der vorigen Nummer geltenden Identität

$$A_j(f) = (g_j, f) \tag{17}$$

ausgehen.

Aus ihr folgt durch Ausrechnen und Berücksichtigung von (16) die Identität:

$$A_j(A_k(f)) - A_k(A_j(f)) = ((g_j, g_k), f), \\ = (f_{jk}, f). \tag{18}$$

Wenn wir dann die in der nächsten Nummer Gl. (21) bewiesene Eigenschaft der Klammerausdrücke benutzen, ergibt sich daraus und aus (17):

$$A_j(A_k(f)) - A_k(A_j(f)) = \frac{\partial f_{jk}}{\partial g_1} A_1(f) \\ + \frac{\partial f_{jk}}{\partial g_2} A_2(f) + \cdots \frac{\partial f_{jk}}{\partial g_r} A_r(f). \tag{19}$$

Damit ist nach dem in Gl. (14) zusammengefaßten Kriterium und Gl. (17) das System (10) als ein vollständiges System erwiesen. Nach S. Lie sagt man von einem System von r Zustandsfunktionen $g_1, g_2 \ldots g_r$, die voneinander verschieden sind, deren Klammerausdrücke sich aber gemäß Gl. (16) durch $g_1 \ldots g_r$ selbst ausdrücken lassen, daß sie eine Funktionengruppe bilden. Zu dieser Gruppe rechnet man auch alle Zustandsfunktionen, die sich durch die $g_1 \ldots g_r$, die „Basis" der Gruppe ausdrücken lassen. Es gilt also der Satz:

Wenn r Zustandsfunktionen eine Funktionengruppe bilden, so gibt es $2n - r$ Zustandsfunktionen f, die zu ihnen allen in Involution liegen. Ehe wir weiter gehen, sollen einige auch im folgenden wichtige Rechenregeln für Poissonsche Klammerausdrücke zusammengestellt werden.

6. Rechenregeln für das Operieren mit Klammerausdrücken.

Aus der Definition (3) für den Klammerausdruck der beiden Zustandsfunktionen f und g folgt sofort

$$(f, g) = -(g, f), \quad (f, f) = 0. \tag{20}$$

Wenn F eine Funktion der Zustandsfunktionen $f_1, f_2 \ldots$, so ergibt sich aus (3) durch Einsetzen von $f = F(f_1, f_2 \ldots)$ und Ausführung der Differentiationen

$$(F, g) = \sum_h \frac{\partial F}{\partial f_h} (f_h, g). \tag{21}$$

Der Prozeß der Klammerbildung hat also den Charakter eines gewöhnlichen Differentiationsprozesses. Dasselbe sehen wir, wenn wir auch unter G eine Funktion der Zustandsfunktionen $g_1, g_2 \ldots$ verstehen und (F, G) bilden. Dann ergibt sich analog wie (21)

$$(F, G) = \sum_{j,h} \frac{\partial (F, G)}{\partial (f_j, g_h)} (f_j, g_h). \tag{22}$$

In der Summe kommt jede Zahlenkombination j, h nur einmal vor, ohne Rücksicht auf die Reihenfolge. Die Koeffizienten in (22) sind die Funktionaldeterminanten

$$\frac{\partial (F, G)}{\partial (f_j, g_h)} = \frac{\partial F}{\partial f_j}\frac{\partial G}{\partial g_h} - \frac{\partial F}{\partial g_h}\frac{\partial G}{\partial f_j}. \tag{23}$$

Eine weitere Analogie zur Differentiation haben wir im Klammerausdruck eines Produktes fg mit einer dritten Zustandsfunktion h. Es ist nämlich

$$(fg, h) = f(g, h) + g(f, h). \tag{24}$$

Wenn wir schließlich den Klammerausdruck aus einem Klammerausdruck (f, g) und einer Zustandsfunktion h bilden, erhalten wir durch Ausrechnen nach (3) die Jacobische Identität

$$((f, g), h) + ((g, h), f) + ((h, f), g) = 0. \tag{25}$$

7. Polargruppen und ausgezeichnete Funktionen.

Man kann nach S. Lie weiter zeigen, daß die nach Nr. 5 zu den r Funktionen einer Gruppe in Involution liegenden $2n - r$ Funk-

1) S. Lie, Gesammelte Abhandlungen, III. Bd., S. 30ff.

Digitized by Google

tionen, die wir $f_1, f_2 \ldots f_{2n-r}$ nennen wollen, selbst eine Funktionengruppe bilden. Man nennt sie die Polargruppe der ursprünglichen Gruppe. In diesem Sinne bilden die $2n-1$ Integrale unseres mechanischen Systems, da sie nach (7) alle zu H in Involution liegen, eine Funktionengruppe, die Polargruppe von H. Als Spezialfall ist jetzt der Satz aufzufassen, daß der Klammerausdruck (f_j, f_k) aus zwei Integralen selbst ein Integral der Bewegungsgleichungen (1) ist. Da nämlich die Integrale eine Gruppe bilden, läßt sich der Klammerausdruck (f_j, f_k) durch die Integrale $f_1 \ldots f_{2n-1}$ selbst ausdrücken, muß also selbst ein Integral sein.

Man kann jetzt auch die Frage aufwerfen, wann $2n-1$ Zustandsfunktionen $f_1, f_2 \ldots f_{2n-1}$ sich als Integrale eines mechanischen Systems auffassen lassen. Dann müßte nämlich nach (7) sich eine Zustandsfunktion H finden lassen, die zu allen f_j in Involution liegt, also den Gleichungen

$$(H, f_j) = 0, \quad (j = 1, 2 \ldots 2n-1) \tag{26}$$

genügt. Dazu müssen die Gl. (26) ein vollständiges System bilden. Das ist sicher dann und nur dann der Fall, wenn die $f_1, f_2 \cdots f_{2n-1}$ eine Funktionengruppe bilden. Zu $2n-1$ Zustandsfunktionen läßt sich also eine Hamiltonsche Funktion finden, zu der sie als Integrale der Bewegungsgleichungen gehören, wenn die $2n-1$ Zustandsfunktionen eine Gruppe bilden.

Wenn eine Funktion sowohl der ursprünglichen als der Polargruppe angehört, nennt man sie eine ausgezeichnete Funktion der ersteren. Sie muß dann zu allen Funktionen derselben in Involution liegen. Die Hamiltonsche Funktion H ist offenbar die einzige ausgezeichnete Funktion in der Gruppe der Integrale eines mechanischen Systems. Dadurch spielt das Energieintegral eine mathematisch wesentlich andere Rolle als alle anderen Integrale.

8. Kanonische Gestalt einer Gruppe und kanonische Transformationen.

Die Gesamtheit aller Zustandsfunktionen bildet offenbar auch eine Gruppe. Man kann als „Basis" derselben beliebige $2n$ voneinander unabhängige Zustandsfunktionen wählen. Man sagt ja von jeder Funktion, die sich durch die Funktionen der Basis ausdrücken läßt, daß sie zur Gruppe gehört. Am naheliegendsten ist es, als Basis für die Gruppe aller Zustandsfunktionen die $2n$ Zustandsgrößen $q_1 \ldots q_n, p_1 \ldots p_n$ selbst zu wählen. Dann ist nach der Definition (3) des Klammerausdruckes jedes q_j zu dem entsprechenden p_j kanonisch konjugiert und je zwei andere Zustandsgrößen in Involution zueinander. Es gilt also

$$(p_j, p_k) = 0, \quad (q_j, q_k) = 0, \quad (p_j, q_k) = \begin{cases} 0 \text{ für } j \neq k \\ 1 \text{ für } j = k. \end{cases} \tag{27}$$

Wenn wir die Basisfunktionen einer Gruppe so in zwei Zeilen anordnen können, daß die Funktionen in derselben Zeile in Involution zueinander liegen, die übereinander stehenden aber kanonisch konjugiert sind, so sagt man, daß die betreffende Basis eine kanonische Gestalt der Gruppe ist. Die Gruppe aller (oder was dasselbe ist von $2n$) Zustandsfunktionen läßt also die folgende kanonische Darstellung zu:

$$\begin{matrix} p_1, & p_2 \cdots p_n \\ q_1, & q_2 \cdots q_n. \end{matrix} \tag{28}$$

Wenn wir neue $2n$ veränderliche $Q_1 \ldots Q_n$, $P_1 \ldots P_n$ durch die $2n$ unabhängigen Gleichungen

$$\begin{aligned} Q_j &= Q_j(q_1 \ldots q_n, p_1 \ldots p_n), \\ P_j &= P_j(q_1 \ldots q_n, p_1 \ldots p_n) \quad (j = 1, 2 \ldots n) \end{aligned} \tag{29}$$

einführen, so müssen, damit die neuen Funktionen auch eine kanonische Darstellung der Gruppe aller Zustandsfunktionen von der Gestalt

$$\begin{matrix} P_1, & P_2 \ldots P_n \\ Q_1, & Q_2 \ldots Q_n \end{matrix} \tag{30}$$

bilden, offenbar die Beziehungen

$$(P_j, P_k) = 0, \quad (Q_j, Q_k) = 0, \quad (P_j, Q_k) = \begin{cases} 0 \text{ für } j \neq k \\ 1 \text{ für } j = k \end{cases} \tag{31}$$

bestehen. Man nennt dann die durch (29) dargestellte Transformation eine kanonische Transformation oder eine Berührungstransformation. Durch sie bleibt die kanonische Gestalt der Gruppe (28) erhalten. Es erhebt sich nun die Frage, inwiefern man beliebige Funktionengruppen in eine kanonische Gestalt bringen kann. Auch auf diese Frage hat S. Lie eine erschöpfende Antwort gegeben[1]).

Wenn etwa die r Zustandsfunktionen f_1, $f_2 \cdots f_r$ die Basis einer r-gliedrigen Funktionengruppe bilden, so kann man nach Lie r voneinander unabhängige Funktionen der $f_1 \cdots f_r$, also eine neue Basis derselben Gruppe finden, so daß diese neuen Funktionen, die wir in den Zustandsgrößen selbst ausgedrückt mit P_1, $P_n \ldots P_\alpha$; Q_1, $Q_2 \ldots Q_\beta$, $(\alpha + \beta = r)$ bezeichnen wollen, den Beziehungen (31) genügen. Wenn etwa $\beta = \alpha + s$, kann man sie auch in der äußerlichen Form einer kanonischen Gruppe

1) S. Lie, l. c. S. 42 ff.

Digitized by Google

schreiben, nämlich

$$\begin{matrix} P_1, P_n \dots P_\alpha \\ Q_1, Q_n \dots Q_\alpha, Q_{\alpha+1} \dots Q_{\alpha+s}, (\alpha + s = \beta) \end{matrix} \quad (32)$$

Man kann ferner nach Lie die Funktionen $P_1 \dots P_\alpha$, $Q_1 \dots Q_{\alpha+s}$ durch Hinzufügen von weiteren $2n - r = 2n - \alpha - \beta$ Funktionen $P_{\alpha+1} \dots P_n$, $Q_{\beta+1} \dots Q_n$ zu einer $2n$-gliedrigen Gruppe ergänzen, wobei die P_j, Q_j den Beziehungen (31) genügen. D. h. aber: man kann jede Gruppe $f_1, f_2 \dots f_r$, in ihre kanonische Gestalt (32) überführen und zwar durch eine Berührungstransformation (29), (31), die man an den $q_1 \dots q_n$, $p_1 \dots p_n$ in $f_1, f_2 \dots f_r$ ausführt. Aus der Darstellung (32) ist ohne weiteres ersichtlich, daß unsere Gruppe genau $s = \beta - \alpha$ ausgezeichnete Funktionen $Q_{\alpha+1} \dots Q_{\alpha+s}$, d. h. solche, die zu allen Gliedern der Gruppe in Involution sind, enthält. Lie konnte zeigen, daß diese Anzahl in jeder Gestalt der Gruppe, die aus der kanonischen durch eine Berührungstransformation hervorgeht, dieselbe bleibt. Daraus folgerte er den wichtigen Satz, der uns aber hier weniger beschäftigt, daß zwei Funktionengruppen mit gleicher Gliederzahl r und gleicher Zahl s der ausgezeichneten Funktionen immer durch eine Berührungstransformation ineinander übergeführt werden können, da beide die gleiche kanonische Gestalt (32) annehmen.

9. Involutionssysteme.

Wenn von r Zustandsfunktionen $f_1 \dots f_r$ je zwei in Involution liegen, nennen wir die f_j ein r-gliedriges Involutionssystem. Bilden wir r unabhängige Funktionen der f_j, etwa F_1, $F_2 \dots F_r$, so kann man leicht zeigen, daß sie auch ein Involutionssystem sind. Wir brauchen bloß den Klammerausdruck (F_j, F_k) nach Gl. (22) durch die (f_j, f_k) auszudrücken. Wenn man also die Anzahl der in einer Gruppe enthaltenen Funktionen kennen will, die in Involution zueinander sind, braucht man nur die Gruppe in ihrer kanonischen Gestalt (32) zu betrachten. Da hier nur Funktionen in derselben Zeile oder solche in verschiedenen Zeilen, die nicht übereinander stehen, in Involution sind, kann ein Involutionssystem höchstens aus $\alpha + s = \beta$ Gliedern bestehen. Eine Gruppe aus r Gliedern mit s ausgezeichneten Funktionen enthält also Involutionssysteme bis zu $\alpha + s = \frac{r+s}{2}$ Gliedern. Da offenbar immer $\alpha + s \leq n$, gibt es überhaupt nur Involutionssysteme von höchstens n Gliedern. Mehr als n Zustandsfunktionen können nie in Involution zueinander liegen. Eine Funktionengruppe, die aus einem n-gliedrigen Involutionssystem besteht, hat daher n ausgezeichnete Funktionen. Sie ist mit ihrer Polargruppe identisch. Denn es kann keine weitere $(n + 1)$te Funktion geben, die zu allen n in Involution liegt.

Es mögen etwa die n Zustandsfunktionen f_1, $f_2 \cdots f_n$ ein „volles" Involutionssystem bilden, wie wir von nun an ein n-gliedriges nennen wollen. Durch Nullsetzen der f_j erhalten wir n Gleichungen zwischen den $2n$ Zustandsgrößen $q_1 \cdots q_n$, $p_1 \cdots p_n$. Ihre Auflösbarkeit vorausgesetzt, denken wir uns die Beziehungen $f_j = 0$ nach den n Größen $p_1 \cdots p_n$ aufgelöst und erhalten n Beziehungen der Gestalt

$$p_j - \pi_j(q_1, q_2 \dots q_n) = 0 \quad (j = 1, 2 \dots n). \quad (33)$$

Man kann leicht zeigen, daß ihre linken Seiten auch ein Involutionssystem bilden wie in der ursprünglichen Gestalt. Durch Ausrechnen der Klammerausdrücke nach der Definition (3) erhalten wir

$$(p_j - \pi_j, p_k - \pi_k) = \frac{\partial \pi_j}{\partial q_k} - \frac{\partial \pi_k}{\partial q_j}. \quad (34)$$

Da die Ausdrücke in (33) ein Involutionssystem bilden, folgt aus (34), daß der lineare Differentialausdruck $\pi_1 dq_1 + \pi_2 dq_2 + \cdots \pi_n dq_n$ ein vollständiges Differential bildet, daß also eine Funktion S der $q_1 \dots q_n$ existiert, so daß

$$p_j = \pi_j(q_1 \dots q_n) = \frac{\partial S}{\partial q_j} \quad (j = 1, 2 \dots n). \quad (35)$$

10. Kanonische Form der Gruppe der Integrale eines mechanischen Systems.

Da diese Gruppe aus $2n - 1$ Gliedern besteht, kann ihre kanonische Form gemäß (32) nur so aussehen, daß eine einzige Funktion ohne gegenüberstehende in der anderen Zeile ist. Da die Energie H die einzige ausgezeichnete Funktion der Gruppe ist, muß sie diese einzige alleinstehende sein. (An ihre Stelle kann höchstens eine Funktion von H allein treten.) Das (32) entsprechende Schema der Gruppe der Integrale muß also folgendermaßen aussehen:

$$\begin{matrix} H\, P_2 \dots P_n \\ Q_2 \dots Q_n. \end{matrix} \quad (36)$$

Wollen wir die Gruppe (36) zur Gruppe aller Zustandsfunktionen ergänzen, muß nur noch eine Funktion links unten hinzugefügt werden, die zu H kanonisch konjugiert ist, zu allen anderen Integralen aber in Involution liegt. Diese fehlende Größe Q_1 ist aber offenbar nach Nr. 3 ein Uhrenausdruck, oder wenn man will, die Zeit selbst. Man kann also die Gruppe der Integrale eines mechanischen Systems in gewissem Sinn dadurch erhalten, daß man aus der Gruppe aller Funktionen einen Uhrenausdruck weg läßt.

Digitized by Google

11. Das Integrationsproblem vom Standpunkt der Gruppenauffassung.

Die Bewegungsgleichungen integrieren heißt nichts anderes als die $2n-1$ Integrale in (36) auffinden. Dieses Problem läßt sich aber so aussprechen: die Gruppe aller Zustandsfunktionen soll aus der einfachsten Gestalt (28) in eine solche Gestalt (30) gebracht werden, daß die kanonische Gestalt erhalten bleibt, also die Gl. (31) gelten und

$$H(q_1 \dots q_n, p_1 \dots p_n) = P_1 \qquad (37)$$

wird, weshalb die Gruppe die Gestalt (36) annimmt. Oder anders gesagt: es soll eine Berührungstransformation (29), (31) gefunden werden, die nach den Zustandsgrößen $q_1 \dots q_n, p_1 \dots p_n$ aufgelöst und in $H(q_1 \dots p_n)$ eingesetzt, die Identität (37) erfüllt. Dann haben wir nämlich in den $P_2 \cdots P_n$, $Q_2 \cdots Q_n$, die ja alle zu H in Involution liegen, mit H zusammen $2n-1$ Integrale und in Q_1 einen Uhrenausdruck. Setzen wir

$$H = c_1, \; P_j = c_j, \; Q_j = c_{n+j-1} \; (j = 2, 3 \dots n), \quad Q_1 = t - t_0, \qquad (38)$$

so erhalten wir durch Auflösung nach den $2n$ Zustandsgrößen $q_1 \cdots p_n$ diese als Funktion der Zeit t und der $2n$ willkürlichen Konstanten t_0, c_1, c_2, c_{2n-1}.

Man sieht aber leicht, daß die Integration auch schon durchgeführt werden kann, wenn die Berührungstransformation (29), (31) nicht die Identität (37), sondern die viel weniger fordernde Identität

$$H(q_1 \dots q_n, p_1 \dots p_n) = E(P_1, P_2 \dots P_n) \qquad (39)$$

befriedigt, wo E eine beliebige Funktion der $P_1 \cdots P_n$ ist. Wir zeigen zunächst, daß unter der Annahme (39) die $P_1 \cdots P_n$ in der Gruppengestalt (30) Integrale unseres mechanischen Systems sind.

Nach (21), (39) und (31) ist nämlich

$$(H, P_j) = (E, P_j) = \sum_{k=1}^{n} \frac{\partial E}{\partial P_k} (P_k, P_j) = 0. \qquad (40)$$

Nach (7) sind daher die P_j Integrale, also während der Bewegung konstant; dies gilt daher auch für die

$$\omega_j = \frac{\partial E}{\partial P_j} \; (j = 1, 2 \dots n). \qquad (41)$$

Bilden wir hingegen (H, Q_j), so ergibt sich ebenfalls aus (21), (37), (31)

$$(H, Q_j) = (E, Q_j) = \sum_{k=1}^{n} \frac{\partial E}{\partial P_k} (P_k, Q_j) = \frac{\partial E}{\partial P_j} = \omega_j. \qquad (42)$$

Nach (4) ist also

$$\frac{dQ_j}{dt} = \omega_j. \quad Q_j = \omega_j t + \beta_j, \qquad (43)$$

wo die β_j zusammen mit den P_j $2n$ willkürliche Integrationskonstanten sind. Durch Einsetzen von

$$P_j = \alpha_j, \quad Q_j = \omega_j t + \beta_j \quad (j = 1, 2 \dots n) \qquad (44)$$

in (29) und Auflösen nach den $2n$ Zustandsgrößen $q_1 \dots q_n, p_1 \dots p_n$ erhalten wir diese als Funktionen von t und der $2n$ Konstanten $\alpha_1 \dots \alpha_n$, $\beta_1 \dots \beta_n$. Wir nennen ein System von kanonischen Veränderlichen Q_j, P_j, die gemäß (39) so beschaffen sind, daß sich H durch die P_j allein ausdrückt, dem mechanischen Problem „angepaßte" kanonische Veränderliche.

12. Darstellung der Bewegungsgleichungen durch Klammerausdrücke allein.

Wir denken uns nun die Transformationsgleichungen, durch welche die Q_j, P_j eingeführt werden, in der aufgelösten Form

$$q_j = q_j(Q_1 \dots Q_n, P_1 \dots P_n), \quad p_j = p_j(Q_1 \dots Q_n, P_1 \dots P_n) \; (j = 1, 2 \dots n). \qquad (45)$$

Da wir eine Berührungstransformation vor uns haben, gelten die Beziehungen

$$(q_j, q_k) = (p_j, p_k) = 0 \quad (p_j, q_k) = \begin{cases} 1 \text{ für } j = k \\ 0 \text{ für } j \neq k. \end{cases} \qquad (46)$$

Unter den Klammerausdrücken (q_j, q_k) usw. sind dabei selbstverständlich die Ausdrücke

$$(q_j, q_k) = \sum_{l=1}^{n} \left(\frac{\partial q_j}{\partial P_l} \frac{\partial q_k}{\partial Q_l} - \frac{\partial q_j}{\partial Q_l} \frac{\partial q_k}{\partial P_l} \right) \text{ usw.} \qquad (47)$$

zu verstehen. Um die Integration nach Nr. 11. durchzuführen, müssen die durch Gl. (45) eingeführten Q_j, P_j angepaßte Veränderliche sein, also muß aus (45) die Identität (39) folgen. Aus dieser folgt aber, wenn wir auf beiden Seiten die Klammerausdrücke mit q_j bzw. p_j bilden, wobei diese Ausdrücke nach (47) zu verstehen sind:

$$(H, q_j) = (E, q_j), \; (H, p_j) = (E, p_j) \; (j = 1, 2 \dots n). \qquad (48)$$

Diese Gleichungen bilden mit (46) zusammen ein System von partiellen Differentialgleichungen für die durch (45) eingeführten $2n$ Funktionen q_j, p_j der $2n$ Veränderlichen Q_j, P_j. Man sieht leicht, daß jede Lösung dieses Systems uns bereits zur allgemeinen Lösung der Bewegungsgleichungen führt. Man muß dazu nur zeigen, daß aus (48) und (46) wieder die Identität (39) folgt. Denn in diesem Fall haben wir nach Nr. 11. in den Gl. (45) und (44) eine Lösung der Be-

Digitized by Google

wegungsgleichungen mit $2n$ willkürlichen Konstanten vor uns.

Wir müssen also nur zeigen, daß aus den Gl. (48) und (46) das Verschwinden der partiellen Ableitungen von H nach allen Q_j folgt. Denn das ist der Inhalt der Identität (39). Nun ist aber

$$\frac{\partial H}{\partial Q_l} = \sum_{j=1}^{n} \left(\frac{\partial H}{\partial q_j} \frac{\partial q_j}{\partial Q_l} + \frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{\partial p_j}{\partial Q_l} \right) (l = 1, 2 \ldots n). \tag{49}$$

Aus (21) ergeben sich für die Klammerausdrücke in (48) die Formeln

$$\begin{aligned} (H, q_j) &= \sum_{k=1}^{n} \left[\frac{\partial H}{\partial q_k} (q_k, q_j) + \frac{\partial H}{\partial p_k} (p_k, q_j) \right], \\ (H, p_j) &= \sum_{k=1}^{n} \left[\frac{\partial H}{\partial q_k} (q_k, p_j) + \frac{\partial P}{\partial p_k} (p_k, p_j) \right]. \end{aligned} \tag{50}$$

also wegen (46)

$$(H, q_j) = \frac{\partial H}{\partial p_j}, \quad (H, p_j) = -\frac{\partial H}{\partial q_j} \quad (j = 1, 2 \ldots n). \tag{51}$$

Hingegen erhält man für die linken Seiten von (48) nach (47) die Ausdrücke:

$$(E, q_j) = \sum_{k=1}^{n} \frac{\partial E}{\partial P_k} \frac{\partial q_j}{\partial Q_k}, \quad (E, p_j) = \sum_{k=1}^{n} \frac{\partial E}{\partial P_k} \frac{\partial p_j}{\partial Q_k} \quad (j = 1, 2 \ldots n). \tag{52}$$

Aus (48), (51), (52) ergibt sich dann durch Einsetzen in (49)

$$\frac{\partial H}{\partial Q_l} = \sum_{k,j} \frac{\partial E}{\partial P_k} \left(\frac{\partial p_j}{\partial Q_l} \frac{\partial q_j}{\partial Q_k} - \frac{\partial p_j}{\partial Q_k} \frac{\partial q_j}{\partial Q_l} \right) \quad (l = 1, 2 \ldots n). \tag{53}$$

Führen wir die Symbole

$$[Q_l, Q_k] = \sum_{j=1}^{n} \left(\frac{\partial p_j}{\partial Q_l} \frac{\partial q_j}{\partial Q_k} - \frac{\partial p_j}{\partial Q_k} \frac{\partial q_j}{\partial Q_l} \right),$$

$$[P_l, Q_k] = \sum_{j=1}^{n} \left(\frac{\partial p_j}{\partial P_l} \frac{\partial q_j}{\partial Q_k} - \frac{\partial p_j}{\partial Q_k} \frac{\partial q_j}{\partial P_l} \right) \text{ usw.} \tag{54}$$

ein, so folgt aus (53)

$$\frac{\partial H}{\partial Q_l} = \sum_{k=1}^{n} \frac{\partial E}{\partial P_k} [Q_l, Q_k] \quad (l = 1, 2 \ldots n). \tag{55}$$

Während die Poissonschen Klammerausdrücke nach (47) aus je zwei Funktionen der $2n$ Zustandsgrößen $Q_1, Q_2 \ldots P_1, P_2 \cdots P_n$ gebildet sind, entstehen die Klammerausdrücke (54) aus $2n$ Zustandsfunktionen $q_1, q_2 \ldots p_1, p_2 \ldots p_n$ und je zwei Zustandsgrößen. Man nennt sie oft die Lagrangeschen Klammerausdrücke. Zwischen den beiden Arten von Klammerausdrücken bestehen gewisse Beziehungen, die wir hier nur ohne Beweis angeben, die man aber leicht durch Ausrechnen nach den Regeln in Nr. 6 prüfen kann. Es ist nämlich, wenn wir bei den Poissonschen Ausdrücken die Gl. (45) in der aufgelösten Form (29) heranziehen, die runden Klammern also durch (3) definieren

$$\sum_{j=1}^{n} (Q_j, Q_k) [Q_j, Q_l] = \begin{cases} 1 \text{ für } k = l \\ 0 \text{ für } k \neq l. \end{cases} \tag{56}$$

Dabei können an Stelle der Q_j, Q_k irgendwelche der Größen $Q_1 \ldots Q_n$, $P_1 \ldots P_n$ stehen. Bilden die Funktionen $Q_1 \ldots P_n$ der $q_1 \cdots p_n$ eine Berührungstransformation, gelten also für die Poissonschen Klammerausdrücke die Gl. (31), so folgen daraus wegen (56) für die Lagrangeschen Klammern dieselben Beziehungen, also

$$\left.\begin{aligned} [Q_j, Q_k] = [P_j P_k] &= 0, \\ [P_j, Q_k] &= \begin{cases} 1 \text{ für } j = k \\ 0 \text{ für } j \neq k. \end{cases} \end{aligned}\right\} \tag{57}$$

Dann folgt aber aus (55)

$$\frac{\partial H}{\partial Q_l} = 0 \quad (l = 1, 2 \ldots n). \tag{58}$$

Daraus folgt aber die Identität (39) und damit ist gezeigt, daß die Integration der Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik sich zurückführen läßt auf die Integration des Systems von partiellen Differentialgleichungen (48), (46).

13. Analogie zur Quantenmechanik.

Schreiben wir die Gl. (46), (48) für ein mechanisches System von einem Freiheitsgrad auf, das sich durch die kanonischen Koordinaten q, p festlegen läßt. Dann haben wir eine Funktion $H(q, p)$ des Zustandes q, p gegeben, und es sind drei unbekannte Funktionen der beiden Veränderlichen Q, P zu suchen, nämlich $q(Q, P)$, $p(Q, P)$, $E(P)$, von denen die letztere, wie wir von vornherein wissen, nur von P allein abhängen kann. Zur Berechnung dieser drei Funktionen stehen uns die drei partiellen Differentialgleichungen

$$(H, q) = (E, q), \quad (H, p) = (E, p), \quad (p, q) = 1 \tag{59}$$

zur Verfügung.

Hier ist die vollständige Analogie zu den Grundgleichungen der Quantenmechanik, wie sie von Heisenberg aufgestellt wurden, klargelegt. Wir haben auch beim System von einem Freiheitsgrade nicht wie bei der gewöhnlichen Form der Bewegungsgleichungen, zwei Differentialgleichungen vor uns, sondern drei. Die letzte

Digitized by Google

entspricht der Quantenbedingung. Als unbekannt werden nicht die beiden Koordinaten q und p als Funktionen der Zeit angesehen, sondern q, p und E als Funktionen der beiden Veränderlichen Q und P. Das kommt darauf hinaus, daß nicht eine einzelne Bahnkurve, sondern das gesamte System der Bahnkurven auf einmal als Lösung erscheint. Die Abhängigkeit von Q entspricht nach (44) den verschiedenen Punkten einer Bahnkurve, die von P dem Übergang von einer Bahnkurve zur anderen. Den Funktionen q, p und E entsprechen in der Quantenmechanik Matrizen. Der Umstand, daß E nur von P allein abhängt, findet sich in der Quantenmechanik darin wieder, daß die E entsprechende Matrix eine Diagonalmatrix ist.

14. Volles Involutionssystem und Wellenfunktion.

Wir haben gezeigt, daß man mit Hilfe einer Berührungstransformation (45), (46), aus der die Identität (39) folgt, die also „angepaßte" kanonische Veränderliche einführt, ein System von n in Involution liegenden Integralen $P_1, P_2 \dots P_n$ finden kann, also ein „volles" Involutionssystem. Man kann nun auch leicht zeigen, daß auch umgekehrt die Kenntnis eines vollen Involutionssystems dazu genügt, um angepaßte kanonische Veränderliche durch eine Berührungstransformation einführen, also das Integrationsproblem lösen zu können. Es seien etwa

$$f_j(q_1 \dots q_n, p_1 \dots p_n) = P_j, \quad (j = 1, 2 \dots n) \tag{60}$$

n in Involution liegende Integrale der Bewegungsgleichungen. Dabei sind die P_j Integrationskonstante. Lösen wir die Gl. (60) nach den $p_1 \dots p_n$ auf, so erhalten wir wie in den Gl. (33) die p_j als Funktionen der q_j und der Integrationskonstanten P_j. Dann gibt es nach Gl. (35) eine Funktion S der q_j und P_j, so daß

$$p_j = \pi_j(q_1 \dots q_n, P_1 \dots P_n) = \frac{\partial S(q_1 \dots q_n, P_1 \dots P_n)}{\partial q_j} \quad (j = 1, 2 \dots n) \tag{61}$$

Führen wir durch die Gleichungen

$$Q_j = \frac{\partial S(q_1 \dots q_n, P_1 \dots P_n)}{\partial P_j} \quad (j = 1, 2 \dots n) \tag{62}$$

noch die n Größen $Q_1 \cdots Q_n$ ein, so bilden die $2n$ Gl. (61), (62) eine Berührungstransformation zwischen den q_j, p_j und den Q_j, P_j. Man kann nämlich zeigen, was hier nur ohne Beweis angeführt werden soll, daß aus den Gl. (61), (62) bei beliebiger Gestalt der Funktion S die Beziehungen (31) bzw. (46) folgen. Man sieht ferner leicht, daß die Q_j, P_j, die durch Gl. (61), (62) eingeführt wurden, angepaßte Veränderliche sind. Da nämlich nach (60) die P_j, als Funktion der q_j, p_j betrachtet, Integrale der Bewegungsgleichungen sind, gelten nach (7) die n Gleichungen

$$(H, P_j) = 0, \quad (j = 1, 2 \dots n), \tag{63}$$

wobei die Klammerausdrücke nach (3) zu verstehen sind. Wegen (21) ist nun

$$(H, P_j) = \sum_{k=1}^{n} \left[\frac{\partial H}{\partial Q_k}(Q_k, P_j) + \frac{\partial H}{\partial P_k}(P_k, P_j) \right] \quad (j = 1, 2 \dots n), \tag{64}$$

woraus nach (31)

$$(H, P_j) = -\frac{\partial H}{\partial Q_j} \quad (j = 1, 2 \dots n, \tag{65}$$

folgt. Dann kann aber nach (63) H die Q_j nicht enthalten, es gilt die Identität (39), die Q_j, P_j sind angepaßte Veränderliche. Man kann also das Integrationsproblem auf das Suchen nach der Funktion $S(q_1 \cdots q_n, P_1 \cdots P_n)$ zurückführen. Man nennt sie die Wirkungsfunktion oder nach einer Deutung, von der bald die Rede sein wird, die „Wellenfunktion".

15. Hamilton-Jacobische Integrationsmethode.

Nach dem bisherigen kann man sofort eine partielle Differentialgleichung angeben, der die Wellenfunktion S als Funktion der $q_1 \cdots q_n$ genügen muß. Durch Einsetzen von (61) in die Identität (39) erhalten wir nämlich die Bedingung, der S genügen muß, damit die durch die Berührungstransformation (61), (62) eingeführten Q_j, P_j angepaßte Veränderliche sind:

$$H\left(q_1, q_2 \dots q_n, \frac{\partial S}{\partial q_1}, \frac{\partial S}{\partial q_1} \cdots \frac{\partial S}{\partial q_n}\right) = E(P_1, P_2 \dots P_n). \tag{66}$$

Dabei ist E eine unbekannte Funktion, von der wir nur wissen, daß sie nur von den P_j anhängt. Gl. (66) heißt die Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung. Ist $S(q_1 \cdots q_n, P_1 \cdots P_n)$ irgendeine Lösung, die n unabhängige Integrationskonstante $P_1 \cdots P_n$ enthält (man nennt eine solche Lösung eine vollständige), so erhält man aus (61), (62) in Verbindung mit (44) und (41) die allgemeinste Lösung der Bewegungsgleichungen, nämlich die $2n$ Größen $q_1 \dots q_n$, $p_1 \dots p_n$ als Funktionen der Zeit t und der $2n$ willkürlichen Konstanten $\alpha_1 \dots \alpha_n$, $\beta_1 \dots \beta_n$. Man kann in dieser Lösung leicht die $n - 1$ Gleichungen, welche die geometrische Gestalt der „Bahnkurven" im n-dimensionalen Raum der $q_1 \dots q_n$ bestimmen, gesondert erhalten. Man wählt zu diesem Zwecke als eine der n Konstanten $P_1 \dots P_n$ die Energie selbst, man setzt also etwa $P_n = E$. Dann lautet die Hamilton-

Digitized by Google

Jacobische Gl. (66) einfach

$$H\left(q_1 \dots q_n, \frac{\partial S}{\partial q_1} \dots \frac{\partial S}{\partial q_n}\right) = P_n = E \quad (67)$$

und die Wellenfunktion S hängt von den n Konstanten $P_1 \dots P_{n-1}$, E ab. Die Gl. (41), (44) lauten dann

$$\begin{aligned} &\omega_j = 0 \,(j = 1, 2 \dots n-1), \omega_n = 1 \,, \\ &Q_j = \beta_j \,(j = 1, 2 \dots n-1) \,, \\ &Q_n = t + \beta_n = t - t_0 \end{aligned} \quad (68)$$

und infolgedessen die Gl. (62)

$$\frac{\partial S(q_1 \dots q_n, P_1 \dots P_{n-1}, E)}{\partial P_j} = \beta_j \quad (69)$$

$$(j = 1, 2 \dots n-1)$$

$$\frac{\partial S}{\partial E} = t - t_0. \quad (70)$$

In der Gl. (69) haben wir dann die gesuchten $n-1$ Beziehungen zwischen den n Größen $q_1 \dots q_n$ vor uns, die eine Kurve im n-dimensionalen q-Raum definieren. Gl. (70) gibt uns dann einen Uhrenausdruck, also den zeitlichen Verlauf der Bewegung. In der Lösung der Hamilton-Jacobischen Gleichung (66) haben wir also ein Mittel vor uns, n in Involution liegende Integrale der Bewegungsgleichungen, also ein volles Involutionssystem von der Art (60) zu finden. Wir erhalten es aus (61) durch Berechnung der P_j als Funktion der q_j, p_j.

16. Separation der Veränderlichen.

Der einfachste Fall eines Involutionssystems der Gestalt (60) ist der, wo die f_j je nur eines von den q_j und das dazugehörige p_j enthalten, also von der Form

$$f_j(q_j, p_j) = P_j, \quad (j = 1, 2 \dots n) \quad (71)$$

sind. Man sieht leicht, daß für Funktionen dieser Form immer die Klammerausdrücke (f_j, f_k) nach (3) verschwinden. Wenn die Gl. (61) gerade dieses Involutionssystem darstellen sollen, kann p_j nur von q_j allein abhängen, also muß S aus einer Summe von Gliedern bestehen, von denen jedes nur eines der q_j enthält, also

$$S = \sum_{j=1}^{n} S_j(q_j) \,. \quad (72)$$

Man kann also anfangs immer versuchen, ob es möglich ist, eine Lösung der Gl. (67) zu finden, die von der speziellen Form (72) ist. In diesem Fall ist es möglich, ein volles Involutionssystem der einfachen Form (71) zu finden. Man sagt dann: das Problem ist durch „Separation der Veränderlichen" integrierbar. Die Bedeutung dieser Methode besteht darin, daß in den Fällen ihrer Anwendbarkeit es Integrale von so einfacher Form (71) gibt, daß aus ihr die Eigenschaft, ein Involutionssystem zu bilden, unmittelbar zu sehen ist.

17. Wellen und Bahnkurven.

Wenn wir die Wirkungsfunktion S eines mechanischen Systems betrachten, das einen gegebenen Energiewert E hat, so hängt dieses S, das in den Gl. (69), (70) vorkommt, noch von $n-1$ willkürlichen Konstanten $P_1 \dots P_{n-1}$ ab. Wir haben also ∞^{n-1} Funktionen der Koordinaten $q_1 \dots q_n$ vor uns, oder wenn wir

$$S(q_1 \dots q_n, \; P_1 \dots P_{n-1}) = \tau - \tau_0 \quad (73)$$

setzen, bei konstantem $\tau - \tau_0$ eine Schar von ∞^{n-1} Flächen im n-dimensionalen q-Raum. Wir nennen sie die zu unserem mechanischen Problem gehörigen „Wellenflächen".

Wir denken uns zunächst die Konstante τ_0 so gewählt, daß für $\tau = 0$ die Fläche der Schar, die den Parameterwerten $P_1 \dots P_{n-1}$ entspricht, durch den Raumpunkt $q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}$ hindurchgeht. Dann folgt aus (73) $\tau_0 = -S(q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}, P_1 \dots P_{n-1})$ und die Schar (73) läßt sich in der Gestalt

$$S(q_1 \dots q_n, P_1 \dots P_{n-1}) - S(q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}, P_1 \dots P_{n-1}) = \tau \quad (74)$$

schreiben. Wir können uns nun vorstellen, daß τ sich stetig ändert, während die $P_1 \dots P_{n-1}$ konstant bleiben. Dann ändern sich die einzelnen Flächen der Schar (74) auch stetig. Wenn wir etwa τ als eine fiktive Zeit auffassen, können wir in der stetigen Änderung der Wellenflächen mit τ eine Art Wellenfortpflanzung sehen. Wenn wir dann eine Wellenfläche betrachten, die zu einer bestimmten Zeit τ durch einen bestimmten Raumpunkt $q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}$ hindurchgeht, z. B. zur Zeit $\tau = 0$ durch $q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}$, so können wir die Parameter $P_1 \dots P_{n-1}$ so wählen, daß die Wellennormale dort zu dieser Zeit eine bestimmte Richtung hat. Eine Richtung im n-dimensionalen Raum ist ja durch das Verhältnis von n Größen, etwa $\lambda_1 : \lambda_2 : \dots : \lambda_n$ gegeben. Wir müssen nur die $P_1 \dots P_{n-1}$ so wählen, daß die Proportion

$$\frac{\partial S}{\partial q_1} : \frac{\partial S}{\partial q_2} : \dots \frac{\partial S}{\partial q_n} = \lambda_1 : \lambda_2 : \dots \lambda_n \quad (75)$$

für $q_1 = q_1^{(0)}$, $q_2 = q_2^{(0)} \dots q_n = q_n^{(0)}$ besteht. Dann ist für die Flächennormale die gewünschte Richtung festgelegt. Die Proportion (75) entspricht aber gerade $n-1$ Gleichungen für die $n-1$ Größen $P_1 \dots P_{n-1}$. Die Schar (74) lautet also, wenn auch noch die Richtung der

Digitized by Google

Wellennormale im Punkt $q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}$ vorgeschrieben ist:

$$S(q_1 \dots q_n, P_1^{(0)} \dots P_{n-1}^{(0)}) - S(q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}, P_1^{(0)} \dots P_{n-1}^{(0)}) = \tau, \quad (76)$$

wenn $P_1^{(0)} \dots P_{n-1}^{(0)}$ die Lösungen der Gl. (75) sind. Für jedes τ ist dann nur mehr eine einzige Fläche vorhanden, wenn also τ alle reellen Werte stetig durchläuft, ein „Wellenzug". Wir betrachten nun auch die Wellenzüge, die mit dem in (76) beschriebenen gleichzeitig durch den Punkt $q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}$ hindurchgehen, deren Wellennormale aber nicht genau mit der seinigen zusammenfällt. Wir erhalten so eine Schar von Wellen, deren Fortpflanzungsrichtungen im Punkt $q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}$ einen dünnen räumlichen Kegel mit dem Scheitel in diesem Punkt erfüllen. Man erhält ihre analytische Darstellung einfach dadurch, daß man in (76) an Stelle von $P_1^{(0)} \dots P_{n-1}^{(0)}$ etwas davon verschiedene Werte $P_1^{(0)} + \Delta P_1 \dots P_{n-1}^{(0)} + \Delta P_{n-1}$ setzt:

$$S(q_1 \dots q_n, P_1^{(0)} + \Delta P_1 \dots P_{n-1}^{(0)} + \Delta P_{n-1}) - S(q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}, P_1^{(0)} + \Delta P_1 \dots P_{n-1}^{(0)} + \Delta P_{n-1}) = \tau. \quad (77)$$

Wir können uns nun die Frage vorlegen, ob alle diese Wellen, die für $\tau = 0$ durch den Punkt $q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}$ hindurchgehen, in irgendeinem anderen Zeitpunkt τ wieder alle in einem Punkt des q-Raumes zusammenkommen, und wo alle diese Punkte für jeden Zeitpunkt τ zu finden sind. Wir entwickeln zu diesem Zweck die linke Seite von (77) nach der Taylorschen Reihe und brechen nach dem ersten Glied ab. Wir erhalten

$$S(q_1 \dots q_n, P_1^{(0)} \dots P_{n-1}^{(0)}) - S(q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}, P_1^{(0)} \dots P_{n-1}^{(0)}) + \sum_{j=1}^{n-1} \left[\frac{\partial S}{\partial P_j^{(0)}} - \left(\frac{\partial S}{\partial P_j^{(0)}} \right)_0 \right] \Delta P_j = \tau, \quad (78)$$

wobei

$$\frac{\partial S}{\partial P_j^{(0)}} = \frac{\partial S(q_1 \dots q_n, P_1^{(0)} \dots P_{n-1}^{(0)})}{\partial P_j^{(0)}},$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P_j^{(0)}} \right)_0 = \frac{\partial S(q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}, P_1^{(0)} \dots P_{n-1}^{(0)})}{\partial P_j^{(0)}} \quad (j = 1, 2 \dots n-1). \quad (79)$$

Soll Gl. (78) für die ganze Wellenschar (77), also für alle Werte von $\Delta P_1 \dots \Delta P_{n-1}$ und bestimmte gemeinsame Werte der $q_1 \dots q_n$ und τ erfüllt sein, so müssen diese $q_1, q_2 \dots q_n$ und τ den Gleichungen

$$\frac{\partial S}{\partial P_j^{(0)}} = \left(\frac{\partial S}{\partial P_j^{(0)}} \right)_0 \quad (j = 1, 2 \dots n-1) \quad (80)$$

$$S(q_1 \dots q_n, P_1^{(0)} \dots P_{n-1}^{(0)}) - S(q_1^{(0)}, \dots q_1^{(0)}, P_1^{(0)} \dots P_{n-1}^{(0)}) = \tau \quad (81)$$

genügen. Vergleichen wir die Gl. (80) mit der Gl. (69), so sehen wir, daß sie die $n-1$ Gleichungen der Bahnkurven unseres mechanischen Problems sind. (Wir müssen nur die Konstanten auf der rechten Seite von Gl. (80) mit β_j und die Parameter der Wirkungsfunktion wieder mit P_j statt $P_j^{(0)}$ bezeichnen.) Da ferner (81) mit (76) übereinstimmt, können wir sagen: wenn wir der Wellenfortpflanzung Strahlen dadurch zuordnen, daß wir die Bewegung der Punkte verfolgen, in denen sich benachbarte Wellenzüge zu gleichen Zeiten τ schneiden, so ist die Wellenfortpflanzung längs des Strahls einfach die Bewegung längs der Bahnkurve des mechanischen Problems, wobei aber die Geschwindigkeit durch das Gesetz (76) der Wellenfortpflanzung, nicht durch die Geschwindigkeit des mechanischen Systems, die ja auch nur für einen einzigen Massepunkt definiert wäre, gegeben. Diese Definition des Strahls entspricht aber ganz der Art und Weise, wie man in der Optik die Strahlen auf Grund der Undulationstheorie findet. Denn wir haben ja nichts anders getan, als die Punkte verfolgt, in denen sich benachbarte Wellen mit gleicher Phase (das bedeutet bei uns: gleichen Werten von τ) schneiden.

Bei dieser Analogie zwischen mechanischen Systemen und Wellenlehre ist zweierlei zu beachten. Erstens ist die Wellenfunktion S, die in allen unseren Gleichungen auftritt, nicht nur von den Parametern P_j, sondern, wie aus Gl. (67), (69), (70) ersichtlich ist, auch noch von der Energie E abhängig. Es ist also eigentlich überall $S(q_1, q_2 \dots q_n, E, P_1 \dots P_{n-1})$ zu schreiben. D. h. jedem Energiewert des mechanischen Systems ist eine andere Wellenschar (74) zugeordnet. Zweitens, und das ist noch wichtiger, ist die Zeit τ, die wir in (73) eingeführt haben, nicht identisch mit der Zeit t, in der wir die Bewegung unseres mechanischen Systems verfolgen, sondern wir hatten τ nur eingeführt, um eine möglichst einfache wellentheoretische Interpretation der Wirkungsfunktion S zu geben.

Wenn wir uns nun eine andere wellentheoretische Deutung suchen, in der eine Wirkungsfunktion auftritt, die von der Energie E unabhängig ist und wo außerdem die Wellenfortpflanzung in der Zeit t des mechanischen Systems

Digitized by Google

beschrieben wird, gelangen wir zu den von Schrödinger in seiner Wellenmechanik jedem mechanischen System zugeordneten Wellen.

18. Die Schrödingerschen Wellen.

Wenn wir eine Funktion W der Argumente $q_1 \dots q_n$, $P_1 \dots P_{n-1}$, E, t durch

$$W = S(q_1 \dots q_n, P_1 \dots P_{n-1}, E) - Et \quad (82)$$

definieren, so folgt mit Hilfe von Gl. (70) sofort, daß die Ableitung von W nach E verschwindet, also E in W nicht als Argument auftritt. Die Gleichung

$$W = S - Et = W_0 \quad (83)$$

definiert uns, wenn W_0 eine Konstante bedeutet, für jeden Wert von t eine Fläche im n-dimensionalen q-Raum, also einen Wellenzug samt seinem Fortpflanzungsgesetz in der Zeit t, in der unser mechanisches System beschrieben wird. Die durch Gl. (83) dargestellten Wellen sind die nach der Schrödingerschen Wellenmechanik unserem mechanischen System zugeordneten Wellen. Ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit u in irgendeinem Raumpunkt ist dann offenbar

$$u = \frac{dn}{dt}, \quad (84)$$

wenn n die Normale auf die Wellenfläche im betreffenden Punkt ist. Nun ist aber

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn}{dW}\frac{dW}{dt}. \quad (85)$$

Da aber

$$\frac{dW}{dn} = |\operatorname{grad} W|, \quad (86)$$

wobei die beiden vertikalen Striche den absoluten Betrag des eingeschlossenen Vektors bedeuten, ergibt sich aus (84), (85), (86), (83)

$$u = \frac{E}{|\operatorname{grad} W|} = \frac{E}{|\operatorname{grad} S|}. \quad (87)$$

Es sei beiläufig bemerkt, daß sich aus der Wellenvorstellung in Nr. 17 für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Zeitmaß τ nach (74)

$$\frac{dn}{d\tau} = \frac{dn}{dS}\frac{dS}{d\tau} = \frac{1}{|\operatorname{grad} S|} \quad (88)$$

ergeben hätte. Der absolute Betrag von grad S in einem Punkt des q-Raumes läßt sich aber aus der Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung (67) berechnen. Wenn nämlich die kinetische Energie unseres Systems in den generalisierten Koordinaten q_j und Impulskomponenten p_j ausgedrückt die Gestalt

$$K = \frac{1}{2}\sum_{j,k} a_{jk} p_j p_k \quad (89)$$

hat, wo die a_{jk} von den $q_1 \dots q_n$ allein abhängen, die potentielle Energie aber $\Phi(q_1 \dots q_n)$ lautet, so ist $H = K + \Phi$ und die Gl. (67) nimmt, wenn wir für die p_j wieder die Ableitungen von S nach den q_j einsetzen, die Gestalt

$$\frac{1}{2}\sum_{j,k} a_{jk}\frac{\partial S}{\partial q_j}\frac{\partial S}{\partial q_k} + \Phi(q_1 \dots q_n) = E \quad (90)$$

an. Andererseits hat der Gradient von S in unserem generalisierten Koordinatensystem die Komponenten $\frac{\partial S}{\partial q_1} \dots \frac{\partial S}{\partial q_n}$. Sein absoluter Betrag lautet dann nach den Regeln zur Berechnung der vektoranalytischen Kovarianten in krummlinigen Koordinaten analog zu (89)

$$|\operatorname{grad} S|^2 = \sum_{j,k} a_{jk}\frac{\partial S}{\partial q_j}\frac{\partial S}{\partial q_k}. \quad (90a)$$

Dann folgt aber aus Gl. (90)

$$|\operatorname{grad} S| = \sqrt{2(E - \Phi)} \quad (91)$$

und für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit u ergibt sich aus Gl. (87)

$$u = \frac{E}{\sqrt{2(E - \Phi)}}. \quad (92)$$

Betrachten wir von den durch (83) dargestellten Wellen nun diejenigen, die zur Zeit $t = 0$ durch den Punkt $q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}$ des q-Raumes hindurchgehen, so müssen wir für irgendein Wertesystem der $P_1 \dots P_{n-1}$, E die Konstante $W_0 = S(q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}, P_1 \dots P_{n-1}, E)$ setzen und die Gl. (83) lautet analog zu (74)

$$S(q_1 \dots q_n, P_1 \dots P_{n-1}, E) - S(q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}, P_1 \dots P_{n-1}, E) = Et. \quad (93)$$

Wenn wir nun auch die Richtung der Wellennormale in diesem Punkt vorschreiben, so lassen sich, wenn der Energiewert E vorgeschrieben ist, analog zu (75) die $P_1 \dots P_{n-1}$ bestimmen und wir erhalten für jeden Energiewert eine ganz bestimmte Welle, die analog zu (76) durch

$$S(q_1, \dots q_n, P_1^{(0)}, \dots P_{n-1}^{(0)}, E) - S(q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}, P_1^{(0)} \dots P_{n-1}^{(0)}, E) = Et \quad (94)$$

gegeben ist, wenn die $P_1^{(0)} \dots P_{n-1}^{(0)}$ eben die Werte sind, die der gewählten Richtung der Wellennormalen entsprechen. Wenn wir wieder eine Wellenschar betrachten, deren Fortpflanzungsrichtung in $q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}$ einen kleinen Kegel erfüllt, so haben wir in (94) anstatt der $P_j^{(0)}$ die Werte $P_j^{(0)} + \Delta P_j$ zu setzen und wir

Digitized by Google

erhalten analog zu (77):

$$S(q_1 \dots q_n, P_1^{(0)} + \Delta P_1^{(0)}, \dots P_{n-1}^{(0)} + \Delta P_{n-1}, E) - S(q_1^{(0)}, \dots q_n^{(0)}, P_1^{(0)} + \Delta P_1, \dots P_{n-1}^{(0)} + \Delta P_{n-1}, E) = Et. \quad (95)$$

Daraus folgt, ganz wie aus (77) die Gl. (78) bis (81) sich ergaben:

$$\frac{\partial S}{\partial P_j^{(0)}} = \left(\frac{\partial S}{\partial P_j^{(0)}}\right)_0 = \beta_j \quad (j = 1, 2 \dots n-1) \quad (96)$$

$$S(q_1 \dots q_n, P_1^{(0)} \dots P_{n-1}^{(0)}) - S(q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}, P_1^{(0)} \dots P_{n-1}^{(0)}) = Et. \quad (97)$$

Die Punkte, in denen sich benachbarte Wellen in gleicher Phase treffen, wo also im Sinne der Undulationstheorie die Wellen einander durch Interferenz verstärken, bewegen sich längs der durch die Gl. (69) gegebenen Bahnkurven des mechanischen Problems. Die Geschwindigkeit, mit der diese Punkte vorrücken, ist aber wegen (97) durch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schrödingerschen Wellen (83), also durch Gl. (92) gegeben. Etwas anders ist das Ergebnis, wenn wir eine Wellenschar betrachten, in der die Einzelwellen sich nicht nur durch die Fortpflanzungsrichtung, sondern auch durch den Energiewert E des entsprechenden mechanischen Problems unterscheiden. Dann haben wir in Gl. (95) auch noch an Stelle von E den Wert $E_0 + \Delta E$ zu setzen, wo E_0 ein fester Wert und ΔE klein gegen E_0 ist. Die so beschriebene „Wellengruppe" wird dann durch

$$S(q_1 \dots q_n, P_1^{(0)} + \Delta P_1, \dots P_{n-1}^{(0)} + \Delta P_{n-1}, E_0 + \Delta E) - S(q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}, P_1^{(0)} + \Delta P_1, \dots P_{n-1}^{(0)} + \Delta P_{n-1}, E_0 + \Delta E) = (E_0 + \Delta E)\, t \quad (98)$$

dargestellt. Wir können Gl. (98) auch durch Taylorentwicklung in der Form

$$S(q_1 \dots q_n, P_1^{(0)}, \dots P_{n-1}^{(0)}, E_0) - S(q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}, P_1^{(0)} \dots P_{n-1}^{(0)}, E_0) + \sum_{j=1}^{n-1} \left[\frac{\partial S}{\partial P_j^{(0)}} - \left(\frac{\partial S}{\partial P_j^{(0)}}\right)_0\right] \Delta P_j + \left[\frac{\partial S}{\partial E_0} - \left(\frac{\partial S}{\partial E_0}\right)_0\right] \Delta E = E_0 t + t \Delta E \quad (99)$$

schreiben. Fragen wir wieder, in welchen Zeitpunkten alle Wellen der Gruppe (99), die zur Zeit $t = 0$ sich im Punkt $q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}$ trafen, sich wieder in irgendeinem Punkt treffen werden, so erhalten wir analog zu (80) zunächst durch Vergleichen der Koeffizienten von ΔP_j, ΔE die Gleichungen

$$\frac{\partial S}{\partial P_j^{(0)}} = \left(\frac{\partial S}{\partial P_j^{0}}\right)_0 = \beta_j \quad (j = 1, 2 \dots n-1) \quad (100)$$

$$\frac{\partial S}{\partial E_0} = t + \left(\frac{\partial S}{\partial E_0}\right)_0 = t - t_0. \quad (101)$$

Wir erhalten so nicht nur die Gl. (69), sondern auch Gl. (70) und ersehen daraus: die Punkte, in denen sich die Wellen der Gruppe (99) durch Interferenz wegen Übereinstimmung der Phase verstärken, wandern nicht nur längs der Bahnkurven (69) des mechanischen Problems, sondern auch mit der Geschwindigkeit, mit der sich der Punkt mit den Koordinaten $q_1 \dots q_n$ bewegt, durch den die ganze Bewegung des mechanischen Systems sich darstellen läßt.

Man sieht aber leicht, daß aus den Gl. (100), (101) die Gültigkeit von (99) noch nicht folgt. Dazu ist vielmehr noch notwendig, daß (94) mit $E = E_0$ erfüllt ist. Da aber aus (100) und (101) allein sich schon die $q_1 \dots q_n$ als Funktionen von t berechnen lassen, wird im allgemeinen durch Einsetzen dieser Werte in (94) diese Gleichung nicht erfüllt sein. Es wird nicht $S(q_1 \dots q_n, P_1^{(0)} \dots P_{n-1}^{(0)}, E_0) - E_0 t = S(q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}, P_1^{(0)} \dots P_{n-1}^{(0)}, E_0)$ sein, sondern etwas davon abweichend

$$S(q_1 \dots q_n, P_1^{(0)} \dots P_{n-1}^{(0)}, E_0) - E_0 t = S(q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}, P_1^{(0)} \dots P_{n-1}^{(0)}, E_0) + \Delta S_0. \quad (102)$$

An Stelle von (98) betrachten wir dann die Wellengruppe

$$S(q_1 \dots q_n, P_1^{(0)} + \Delta P_1^{(0)} \dots P_{n-1}^{(0)} + \Delta P_{n-1}^{(1)}, E_0 + \Delta E_0) - S(q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}, P_1^{(0)} + \Delta P_1^{(0)} \dots P_{n-1}^{(0)} + \Delta P_{n-1}^{(0)}, E_0 + \Delta E_0) - \Delta S_0 = (E_0 + \Delta E)\, t \quad (103)$$

wo also ΔS_0 eine Größe ist, die nicht von den Parametern der Wellengruppe $\Delta P_1^{(0)} \dots \Delta P_{n-1}^{(0)}$ ΔE abhängt[1]). Die Wellengruppe (103) unterscheidet sich von der ursprünglichen (98) nur dadurch, daß die Wellen nicht mehr zur Zeit $t = 0$, sondern zu einer anderen Zeit durch den

1) Es ist zu beachten, daß ΔS_0 wohl für jeden Zeitpunkt t der Bewegung des darstellenden Punktes einen anderen Wert hat. Das bedeutet aber nur, daß jede solche Lage durch Interferenz einer anderen Wellengruppe entsteht. Bei der Betrachtung der Fortpflanzung der Wellen (102), (103) selbst, z. B. bei Berechnung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit, ist ΔS_0 als Konstante anzusehen.

Digitized by Google

Punkt $q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}$ hindurchgehen. Da dies aber für alle Mitglieder der Wellengruppe derselbe Moment ist, so ändert sich an der Phasendifferenz zu irgendeinem Zeitpunkt t nichts und die ganze Berechnung, die von (98) zu (100), (101) führte, kann genau mit Gl. (103) wiederholt werden, nur mit dem Unterschied, daß überall zur Konstanten $S(q_1^0 \dots q_1^{(0)}, P_1^{(0)} + \Delta P_1^{(0)} \dots E_0 + \Delta E)$ die Größe ΔS_0 hinzutritt, die aber bei den auftretenden Differentiationen nach den Parametern $P_j^{(0)}$, E_0 nichts ausmacht. Der darstellende Punkt des mechanischen Systems, dessen Bewegung durch (100), (101) gegeben ist, kann also nicht mehr als Ergebnis des Zusammenwirkens der Wellengruppe (98) angesehen werden, deren Mitglieder alle zur Zeit $t = 0$ durch einen Punkt $q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}$ hindurchgehen, sondern die Lage des darstellenden Punktes entsteht in jedem Zeitpunkt t durch Zusammenwirken (Interferenz) einer Wellengruppe (103), die in einem von t abhängigen Augenblick durch den Punkt $q_1^{(0)} \dots q_n^{(0)}$ hindurchgegangen ist.

19. Die vollständige Figur von Wellenflächen und Bahnkurven.

Wenn uns ein volles Involutionssystem der Gestalt (60) gegeben ist, so ist dadurch nach Nr. 14 eine Wellenfunktion $S(q_1 \dots q_n, P_1 \dots P_n)$ bestimmt. Wenn wir den P_j gemäß (44) konstante Werte $P = \alpha_j$ beilegen, wird S eine im ganzen q-Raume definierte Funktion der $q_1 \dots q_n$, die noch von n Parametern $\alpha_1 \dots \alpha_n$ abhängt. Durch

$$S(q_1 \dots q_n, \alpha_1 \dots \alpha_n) = \tau \qquad (104)$$

ist dann bei stetig veränderlichem τ eine Schar von Flächen im q-Raum, bestimmt, die nach unserer Deutung in Nr. 17 eine Schar von Wellenflächen unseres Problems ist. Wenn wir wieder als eines der Integrale, von denen wir ausgingen, das Energieintegral wählen, und etwa $\alpha_n = E$ setzen, so lassen sich aus der Wellenfunktion S nach (69) eine Schar von ∞^{n-1} Bahnkurven ableiten, die sich in unserer jetzigen Bezeichnung in der Form

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_j} = \beta_j \quad (j = 1, 2 \dots n-1) \qquad (105)$$

darstellen lassen. Wenn wir ein beliebiges volles Involutionssystem haben, lassen sich die ∞^{n-1} Bahnkurven, die sich aus S ableiten lassen, nicht mehr in der Gestalt (105) schreiben, sondern nach (62), (44) in der etwas verwickelteren

$$\frac{\frac{\partial S}{\partial \alpha_1} - \beta_1}{\omega_1} = \frac{\frac{\partial S}{\partial \alpha_2} - \beta_2}{\omega_2} = \dots \frac{\frac{\partial S}{\partial \alpha_2} - \beta_n}{\omega_n} \qquad (106)$$

wenn die Energie sich durch die $\alpha_1 \dots \alpha_n$ in der Gestalt $E(\alpha_1 \dots \alpha_n)$ ausdrücken läßt und nach (41)

$$\omega_j = \frac{\partial E}{\partial \alpha_j} \quad (j = 1, 2 \dots n). \qquad (107)$$

Jedenfalls sind auch hier der Wellenfunktion S durch die Gl. (106) ∞^{n-1} Bahnkurven zugeordnet[1]). Man nennt nun die ∞^1 Wellenflächen (104) zusammen mit den ihnen nach Gl. (105) oder (106) zugeordneten ∞^{n-1} Bahnkurven eine „vollständige Figur" von Wellenflächen und Bahnkurven. Dieser Begriff ist von C. Caratheodory für allgemeine Variationsprobleme geprägt worden. Da S von n Parametern $\alpha_1 \dots \alpha_n$ abhängt, gibt es ∞^n vollständige Figuren und infolgedessen im ganzen $\infty^{n-1} \cdot \infty^n = \infty^{2n-1}$ Bahnkurven. Die Gesamtheit aller Bahnkurven läßt sich also mit Hilfe eines vollständigen Involutionssystems, oder was auf dasselbe hinauskommt, mit Hilfe der Lösung der Hamilton-Jacobischen partiellen Differentialgleichung (66) in vollständige Figuren von je ∞^{n-1} Bahnkurven ordnen. Wir fragen nun, in welcher Beziehung die Richtung der Bahnkurve zu den Wellenflächen steht. Die Richtung einer Bahnkurve ist durch den Geschwindigkeitsvektor mit den Komponenten $\dot{q}_1 \dots \dot{q}_n$ gegeben. Dasselbe wird aber auch durch die Angabe des Impulsvektors mit den Komponenten $p_1 \dots p_n$ geleistet, denn aus den p_j lassen sich die q_j, wie aus (1), (89) und $H = K + \Phi$ folgt, nach der Regel

$$\dot{q}_j = \frac{\partial K}{\partial p_j} = \sum_{l=1}^{n} a_{jl} p_l \quad (j = 1, 2 \dots n) \qquad (108)$$

berechnen. Man nennt oft die p_j die „kanonischen" Richtungskoordinaten. Nun ist die Richtung einer Bahnkurve im Punkt $q_1 \dots q_n$ durch die Gl. (61) gegeben. Wenn wir mit $dq_1 \dots dq_n$ ein Linienelement auf der Wellenfläche bezeichnen, so ist wegen $S =$ konst.

$$\sum_{j=1}^{n} \frac{\partial S}{\partial q_j} dq_j = 0. \qquad (109)$$

Daher besteht zwischen einem durch die gewöhnlichen Richtungskomponenten $dq_1 \dots dq_n$ dargestellten Linienelement auf der Wellenfläche und einem durch die kanonischen Richtungsgrößen $p_1 \dots p_n$ definierten Element der Bahnkurve nach (61) die Beziehung

$$\sum_{j=1}^{n} p_j dq_j = 0 \qquad (110)$$

1) Denn die durch (106) dargestellten Kurven hängen nur von den $n-1$ Differenzen der n Parameter $\frac{\beta j}{\omega j}$ ab.

Digitized by Google

Man sagt dann in der Ausdrucksweise der Variationsrechnung: die Bahnkurve steht auf der Wellenfläche „transversal". Wenn die $\dot{q}_1 \ldots q_n$ solche Koordinaten sind, daß sich die lebendige Kraft in der Form

$$K = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^{n} p_j^2 \qquad (111)$$

schreibt, so werden nach (108) die $\dot{q}_j = \frac{1}{m} p_j$, also die gewöhnlichen Richtungsgrößen $\dot{q}_j$ der kanonischen p_j proportional. Die „Transversalitätsbedingung" (110) geht dann über in die „Orthogonalitätsbedingung", die besagt, daß die Bahnkurve auf der Wellenfläche senkrecht steht. Im einfachsten Fall, wo die q_j kartesische Koordinaten des dreidimensionalen Raumes sind, besteht also die „vollständige Figur" aus ∞^1 Wellenflächen, die den Raum einfach überdecken und deren ∞^2 orthogonalen Trajektorien als Bahnkurven.

Allgemein: ein bestimmtes Wertesystem der $\alpha_1 \ldots \alpha_n$ definiert eine bestimmte vollständige Figur; jedes Wertesystem der $\beta_1 \ldots \beta_{n-1}$ eine Bahnkurve, die dieser Figur angehört.

20. Auffassung der vollständigen Figur als „Punktwolke".

Durch eine vollständige Figur, also analytisch gesprochen durch Angabe der Wellenfunktion $S(q_1 \ldots q_n, \alpha_1 \ldots \alpha_n)$ mit bestimmten Werten der α_j, ist nach Gl. (108), (61) in jedem Punkt des q-Raumes eine Geschwindigkeit mit den Komponenten $\dot{q}_1 \ldots \dot{q}_n$ definiert. Es ist nämlich

$$\dot{q}_j = \sum_{l=1}^{n} a_{jl} \frac{\partial S}{\partial q_l} \quad (j = 1, 2 \ldots n). \qquad (112)$$

Wir stellen uns nun vor, daß der ganze q-Raum mit darstellenden Punkten von mechanischen Systemen erfüllt ist. Wenn wir den gewöhnlichen dreidimensionalen Raum vor uns haben, bedeutet das einfach eine Erfüllung mit materiellen Punkten, oder wie L. de Broglie sagt, einer „Wolke von materiellen Punkten". Durch Gl. (112) ist dann eine Bewegung dieser Punktwolke definiert. Fassen wir sie als Bewegung einer raumerfüllenden kontinuierlichen Masse auf, so ist durch (112) eine stationäre Strömung dargestellt, da die Geschwindigkeit nur vom Ort $q_1 \ldots q_n$ abhängt. Man spricht dann auch von Strömung eines „inkohärenten" Mediums, da die einzelnen Punkte der „Wolke" nicht in Wechselwirkung stehen.

Damit wir eine wirkliche Strömung vor uns haben, darf bei der Bewegung, die durch (112) dargestellt wird, die Anzahl der Teilchen im Volumelement sich nicht verändern, d. h. es muß die Kontinuitätsgleichung der Hydrodynamik gelten. Wenn man mit $\sigma(q_1 \ldots q_n)$ die Zahl der Teilchen in der Volumeinheit, also die räumliche Dichte bezeichnet, lautet die Kontinuitätsbedingung:

$$\sum_{j=1}^{n} \frac{\partial (\sigma \dot{q}_j)}{\partial q_j} = 0, \qquad (113)$$

also nach (112)

$$\sum_{l=1, j=1}^{n} \sum^{n} \frac{\partial}{\partial q_j} \left(\sigma a_{jl} \frac{\partial S}{\partial q_l} \right) = 0. \qquad (114)$$

Wenn die vollständige Figur, also S, gegeben ist, muß daher die Teilchendichte σ der partiellen Differentialgleichung erster Ordnung (114) genügen. Zu jeder vollständigen Figur gehören, wenn sie als Strömung gedeutet werden soll, nur ganz spezielle Dichten $\sigma(q_1 \ldots q_n)$. In diesem Sinne ist eine vollständige Figur bzw. eine strömende Punktwolke durch die beiden Funktionen S und σ bestimmt, die den beiden partiellen Differentialgleichungen (90), (114) genügen.

21. Punktwolke und Undulationstheorie.

Wir haben bisher das Wort Welle nur im Sinne der geometrischen Optik gebraucht, d. h. nur als eine geometrische Darstellung für die Gesamtheit der Lichtstrahlen. Die Wellenfläche bestimmt die Lichtstrahlen als ihre orthogonalen bzw. allgemeiner „transversalen" Trajektorien. Dabei war von irgendeiner Periodizität, also auch Schwingungszahl keine Rede. In der Schrödingerschen Wellenmechanik werden aber diese Wellen als wirkliche Wellen im Sinne der Undulationstheorie des Lichtes angesehen. In Anlehnung an de Broglie wird die Phase der Welle durch die Größe W in Gl. (83) definiert. Die Größe ψ, die sich wellenförmig fortpflanzt, wird dann durch die Formel

$$\psi = A e^{\frac{i}{h} W t} = A(q_1 \ldots q_n) e^{\frac{i}{h} S(q_1 \ldots q_n)} e^{-\frac{i}{h} E t} \qquad (115)$$

dargestellt. Dabei ist h eine Konstante, die eingeführt werden muß, um den Exponenten der Exponentialfunktion zu einer dimensionslosen Größe zu machen. Sie wird mit der Planckschen Wirkungskonstante identifiziert. A ist die Amplitude der Welle. Die Frequenz ω ist mit E durch die Beziehung

$$E = \omega h \qquad (116)$$

verbunden. Da die Fortpflanzungsgeschwindigkeit u durch Gl. (87), (92) gegeben ist, erhalten

Digitized by Google

wir für die Wellenlänge λ

$$\lambda = \frac{2\pi u}{\omega} = \frac{2\pi h}{|\operatorname{grad} S|} = \frac{2\pi h}{\sqrt{2(E-\Phi)}}. \quad (117)$$

Wenn durch (115) wirklich ein Wellenzug im Sinne der geometrischen Optik dargestellt werden soll, so muß er im Kleinen in einen ebenen Wellenzug übergehen. Oder genauer gesagt: in Raumgebieten von der Größenordnung der Wellenlänge dürfen A und grad S nur wenig veränderlich sein. Wir nehmen nun an, daß ψ der gewöhnlichen Wellengleichung mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit u genügt, also

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi = \frac{1}{u^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}. \quad (118)$$

Wir fragen dann, welchen Beziehungen A und S genügen müssen, damit bei langsam veränderlichem A und S durch (115) eine Lösung von (118) dargestellt wird: Schon de Broglie und allgemeiner A. Sommerfeld[1]) haben gezeigt, daß dann S die Wellenfunktion und $\sigma = A^2$ die Dichte einer Punktwolke im Sinne von Nr. 20 sein müssen. Wir schreiben zunächst (115) in der Form

$$\psi = \varphi(q_1 \ldots q_n)\, e^{-i\omega t} \quad (119)$$

so daß

$$\varphi = A e^{\frac{i}{h}S} \quad (120)$$

Dann gilt für φ die durch Einsetzen von (119) in (118) erhaltene Differentialgleichung

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\varphi + \frac{\omega^2}{u^2}\varphi = 0 \quad (121)$$

die man oft die „verkürzte" Wellengleichung oder die Differentialgleichung für die „zeitliche Amplitude" φ nennt. Unter „räumlicher" Amplitude versteht man dann die Ortsfunktion A, die offenbar die Deutung als Wellenamplitude nur bei langsam veränderlichem A und grad S zuläßt. Da die vektoranalytische Kovariante div grad φ sich in den allgemeinen Koordinaten $q_1 \ldots q_n$ durch

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\varphi = \sum_{j,k}\frac{\partial}{\partial q_j}\left(a_{jk}\frac{\partial\varphi}{\partial q_k}\right) \quad (122)$$

ausdrückt, erhält man aus (120) durch Einsetzen in (121) die folgende Differentialgleichung für φ:

$$\sum_{j,k}\frac{\partial}{\partial q_j}\left(a_{jk}\frac{\partial\varphi}{\partial q_k}\right) + \frac{\omega^2}{u^2}\varphi = 0. \quad (123)$$

Setzen wir in (123) für φ seinen Wert aus (120) und verwenden die Ausdrücke (90a) und (122)

sowie den analogen

$$(\operatorname{grad} A, \operatorname{grad} S) = \sum_{jk} a_{jk}\frac{\partial S}{\partial q_j}\frac{\partial S}{\partial q_k} \quad (124)$$

für die vektoranalytischen Kovarianten in allgemeinen Koordinaten, so erhalten wir für A und S die Differentialgleichung:

$$\left[\frac{i^2}{h^2}A\,|\operatorname{grad} S|^2 + A\frac{\omega^2}{u^2}\right] + \frac{i}{h}\left[2(\operatorname{grad} A, \operatorname{grad} S) + A\operatorname{div}\operatorname{grad} S\right] + \operatorname{div}\operatorname{grad} A = 0. \quad (125)$$

Die Glieder in der ersten eckigen Klammer sind für kurze Wellen (also große Frequenzen ω) wegen der langsamen Veränderlichkeit von A und grad S groß gegen alle übrigen Glieder. Sie müssen also für sich nahezu verschwinden. Daraus folgt wegen (116) und (117) als annähernd gültig:

$$|\operatorname{grad} S|^2 = \frac{E^2}{u^2} = 2(E-\Phi), \quad (126)$$

also die Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung (90). Wegen der langsamen Veränderlichkeit von A und grad S im Bereich einer Wellenlänge müssen λ grad A und λ div grad S klein gegen A und grad S selbst sein. Daraus folgt aber wegen (117), daß die Glieder in der zweiten eckigen Klammer in Gl. (125) klein gegen die in der ersten, aber groß gegen das letzte Glied div grad A sind. Es muß daher auch

$$2A(\operatorname{grad} A, \operatorname{grad} S) + A^2\operatorname{div}\operatorname{grad} S = 0 \quad (127)$$

gelten. Diese Gleichung ist aber, wenn wir

$$\sigma = A^2 \quad (128)$$

setzen, wegen (122) und (124) mit Gl. (114) identisch. D. h. aber: für Wellenlängen, die so kurz sind, daß innerhalb eines Bereiches, in dem A und grad S noch als konstant anzusehen sind, sehr viele Wellenlängen fallen, ist der Wellenzug (115), der nichts anderes ist als die Darstellung eines Strahlenbündels (oder genauer: einer Strahlenkongruenz) im Sinne der geometrischen Optik auch eine näherungsweise Lösung der Wellengleichung (118) der Undulationsoptik. Eine „Punktwolke", wie sie durch (90), (114) dargestellt wird, kann also auch durch (115) dargestellt werden, wenn A die Amplitude und S die Wellenphase einer wirklichen Lösung der Grundgleichung (118) der Undulationstheorie im Grenzfalle von Wellen ist, die kurz gegen die Inhomogenitäten des Mediums sind, was auf den Fall hinausläuft, daß die Wellenoptik durch die geometrische Optik ersetzt werden kann. Die klassische Mechanik erscheint so im Sinne von de Broglie und Schrödinger als „geometrische Mechanik", als ein Grenzfall einer

1) In seinem Beitrag in Ph. Frank und R. v. Mises, Die Differential- und Integralgleichungen der Mechanik und Physik, II. Bd., S. 484 ff.

Digitized by Google

„Wellenmechanik". Die Welle geht im kurzwelligen Grenzfall in eine Punktwolke über, deren Dichte dem Quadrate der Amplitude nach (128) proportional ist.

22. Wann definiert eine einzelne Bahnkurve eine vollständige Figur?

Eine Wellenfunktion $S(q_1 \dots q_n, \alpha_1 \dots \alpha_n)$ definiert bei bestimmter Wahl der $\alpha_1 \dots \alpha_n$ eine bestimmte vollständige Figur im Sinne von Nr. 19, bei Veränderung der $\alpha_1 \dots \alpha_n$ die Gesamtheit aller vollständigen Figuren, welche die Gesamtheit aller Bahnkurven umfaßt. Deshalb kann man zu jeder Bahnkurve eine vollständige Figur finden, der sie angehört, und zwar im allgemeinen unendlich viele. Es lassen sich nämlich bei gegebener Wellenfunktion S die Konstanten $\alpha_1 \dots \alpha_n$, $\beta_1 \dots \beta_{n-1}$ in den Gl. (61), (105) so bestimmen, daß diese Gleichungen eine bestimmte Bahnkurve darstellen. Da es aber unendlich viele Lösungen S der Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung (67) gibt, kann man jede Bahnkurve auf unendlich viele Arten als Angehörige einer vollständigen Figur ansehen. Diese Figur ist festgelegt, wenn die Funktion S und die Werte der α_j festgelegt sind. Die Werte der β_j legen dann nur mehr die einzelnen Bahnkurven innerhalb derselben Figur fest. Die Kenntnis der vollständigen Figur allein ermöglicht es bereits, die Impulskomponenten $p_1 \dots p_n$ für die durch einen beliebigen Punkt $q_1 \dots q_n$ einer Figur hindurchgehende Bahnkurve zu bestimmen, ohne daß die β_j bekannt sind. Nach Gl. (61) sind nämlich einfach die

$$p_j = \frac{\partial S(q_1 \dots q_n, \alpha_1 \dots \alpha_n)}{\partial q_j} \quad (j = 1, 2 \dots n). \quad (129)$$

Wenn umgekehrt die p_j als Funktion der $q_1 \dots q_n$ gegeben sind, d. h. für jeden Punkt des q-Raumes der Impuls der durch ihn gehenden Bahnkurve unserer Figur, so läßt sich das S, also die vollständige Figur festlegen, wenn nur die p_j solche Ortsfunktionen sind, daß $p_1 dq_1 + \cdots p_n dq_n$ ein vollständiges Differential ist. Denn in diesem Fall gibt es immer eine Funktion S, die den Gl. (129) genügt.

Es kann nun offenbar der Fall eintreten, daß durch eine einzige Bahnkurve die p_j als Funktion der $q_1 \dots q_n$ im ganzen q-Raum bestimmt sind. Es seien nämlich n Integrale des Systems gegeben, also n Relationen der Form

$$f_j(q_1 \dots p_n, p_1 \dots p_n) = \alpha_j \quad (j = 1, 2 \dots n) \quad (130)$$

denen alle Zustände q_j, p_j längs Bahnkurven genügen müssen. Diese Integrale sollen so beschaffen sein, daß bei festgelegten Werten der Integrationskonstanten $\alpha_1 \dots \alpha_n$ alle Bahnkurven die den Relationen (130) mit den gegebenen Werten der α_j genügen, innerhalb eines endlichen Gebietes des q-Raumes verlaufen. Jede Bahnkurve soll ferner die Eigenschaft haben, daß sie mit der Zeit jedem Punkt des q-Raumes innerhalb des genannten Gebietes beliebig nahekommt. Das bedeutet: jedes weitere zu den n Integralen (130) noch hinzutretende Integral soll, wie Levi-Civitá sich ausdrückt, nur ein „quantitatives" sein, kein „qualitatives". Unter einem der letzteren Art ist nämlich eines zu verstehen, daß auch bei einer kleinen Unbestimmtheit der Integrationskonstante (wenn also in $f_{n+1}(q_1 \dots p_n) = \alpha_{n+1}$ die Größe α_{n+1} zwischen genügend engen Grenzen $\alpha_{n+1} - \Delta\alpha_{n+1}$ und $\alpha_{n+1} + \Delta\alpha_{n+1}$ schwankt), aus dem durch die n Integrale (130) bestimmten n-dimensionalen Gebiet des q-Raumes ein kleineres Gebiet herausgreift, in dem die Bahnkurven verlaufen müssen, wenn sie auch noch der Relation $f_{n+1}(q_1 \dots p_n) = \alpha_{n+1}$ bei unscharfem α_{n+1} genügen müssen. Es ist klar, daß bei Existenz eines solchen „qualitativen" Integrals die Voraussetzung nicht erfüllt sein kann, daß die Bahnkurven jedem Punkt des durch Gl. (130) abgegrenzten Gebietes beliebig nahe kommen sollen.

Hingegen sollen die n Integrale (130) „qualitative" sein, d. h. durch Auflösung nach den $p_1 \dots p_n$ sollen sich diese als solche Funktionen der $q_1 \dots q_n$ ergeben, die an jedem Punkt des q-Raumes eindeutig oder endlich vieldeutig sind. Dann wird jede Bahnkurve, die in die Nähe eines Punktes des q-Raumes kommt, dort auch immer Werte der Impulskomponenten annehmen, die von denen nur wenig verschieden ist, die sie bei einem früheren Aufenthalt in der Nähe schon angenommen hatte. Wir verfolgen nun eine Bahnkurve, die den Integralen (130) genügt, längs ihres ganzen Verlaufes in dem von ihr erfüllten Teil des q-Raumes. In jedem Punkt $q_1 \dots q_n$ wird dann längs der Kurve durch sie ein bestimmtes Wertesystem der Impulskomponenten $p_1 \dots p_n$ bestimmt sein, und zwar dasjenige das sich aus der Gl. (130) durch Auflösung nach den $p_1 \dots p_n$ ergibt. Es sei durch

$$p_j = \pi_j(q_1 \dots q_n) \quad (131)$$

gegeben. Andererseits können wir aber die betrachtete Bahnkurve wie jede andere als einer vollständigen Figur angehörig betrachten. Dann gehört zu ihr eine Wellenfunktion S, aus der sich die Impulskomponenten p_j nach Gl. (129) berechnen. Diese p_j sind also einerseits im ganzen Teilgebiet des q-Raumes durch die Auflösungen (131) der Gl. (130) gegeben, andererseits an den Stellen, die von unserer Bahnkurve durchlaufen werden, durch Gl. (129). An allen diesen Stellen

Digitized by Google

müssen also die Beziehungen

$$p_j = \pi_j(q_1 \dots q_n) = \frac{\partial S}{\partial q_j} \qquad (132)$$

gelten. Da aber nach unserer Voraussetzung, daß die (130) qualitative oder wie man auch oft sagt, eindeutige Integrale sind, die p_j nur endlich mehrdeutige Funktionen der $q_1 \dots q_n$ sein können, also in benachbarten Punkten auch benachbarte Werte annehmen müssen, kann Gl. (132), wenn sie in allen von der Bahnkurve durchlaufenen Punkten besteht, auch in den anderen Punkten unseres n-dimensionalen Gebietes nicht versagen, da ja die Bahnkurve allen Punkten beliebig nahekommt. Daraus folgt aber, daß $\pi_1 dq_1 + \dots \pi_n dq_n$ ein vollständiges Differential ist. Daher ist durch die $\pi_1 \dots \pi_n$, also auch durch unsere einzige Bahnkurve, die Funktion S, und damit eine vollständige Figur festgelegt. Gleichzeitig folgt nach Nr. 9, daß die Integrale (130) ein volles Involutionssystem sein müssen.

Wir können also zusammenfassen: wenn die n Integrale (130) die einzigen qualitativen Integrale sind und jede Bahnkurve, die ihnen genügt, ein endliches Gebiet des durch (130) bestimmten n-dimensionalen q-Raumes in dem Sinn ausfüllt, daß sie jedem Punkt beliebig nahekommt, so ist durch jede Bahnkurve eine vollständige Figur bestimmt, und zwar in endlich mehrdeutiger Art, da sich die p_j durch Auflösung der Gl. (130) in endlich mehrdeutiger Art ergeben. Da jeder solchen Figur auch ein Wellenzug entspricht, so ist jeder Bahnkurve der beschriebenen Art auch in endlich mehrdeutiger Art ein Wellenzug im Sinne von Nr. 17 zugeordnet. Die n Integrale (130) selbst bilden also immer ein vollständiges Involutionssystem. Nur ein solches kann also ein n-dimensionales Gebiet definieren, das in der angegebenen Art von Bahnkurven erfüllt werden kann [1]).

23. Der mehrdimensionale harmonische Oszillator als Beispiel zu Nr. 22.

Als einfachstes Beispiel für den in Nr. 22 behandelten Fall betrachtet man gewöhnlich den mehrdimensionalen linearen Oszillator, bei dem die Perioden nach den verschiedenen Richtungen in irrationalen Verhältnissen stehen. Wir beschränken uns auf die Schwingung eines Massenpunktes der Masse 1 im dreidimensionalen Raum um den Koordinatenursprung als Gleichgewichtslage. Es seien q_1, q_2, q_3 kartesische Koordinaten, p_1, p_2, p_3 die entsprechenden Impulskomponenten. Dann lautet die Hamiltonsche Funktion

$$H = \tfrac{1}{2}(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 + \omega_1^2 q_1^2 + \omega_2^2 q_2^2 + \omega_3^2 q_3^2), \qquad (133)$$

wo ω_1, ω_2, ω_3 die Frequenzen bei Schwingungen in einer der drei Achsenrichtungen sind. Bezeichnen wir dann die Energie mit α_3, so lautet die Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung hier nach (67)

$$\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{3}\left(p_j^2 + \omega_j^2 q_j^2\right) = \alpha_3 \qquad (134)$$

und drei Integrale unseres mechanischen Systems, und zwar schon in der nach den p_j aufgelösten Form (131) lauten

$$p_j = \sqrt{2\alpha_j - \omega_j^2 q_j^2}, \quad (j = 1, 2),$$
$$p_3 = \sqrt{2(\alpha_3 - \alpha_1 - \alpha_2) - \alpha_3^2 q_3^2}. \qquad (135)$$

Wegen der Zweideutigkeit der Quadratwurzel gehören zu jedem Punkt des q-Raumes acht Wertsysteme der p_1, p_2, p_3. Da jedes p_j nur von einem q_j abhängt, liegt hier der Fall der Separation der Veränderlichen von Nr. 16 vor, der Ausdruck $p_1 dq_1 + p_2 dq_2 + p_3 dq_3$ ist offenbar ein vollständiges Differential und die Wellenfunktion ergibt sich durch bloße Quadratur als

$$S(q_1, q_2, q_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$$
$$= \sum_{j=1}^{2}\int\sqrt{2\alpha_j - \omega_j^2 q_j^2}\, dq_j$$
$$+ \int\sqrt{2(\alpha_3 - \alpha_1 - \alpha_2) - \omega_3^2 q_3^2}. \qquad (136)$$

Wegen der acht möglichen Wertesysteme der p_j gibt es auch acht Ausdrücke für die Wellenfunktion. Da aber beim Umkehren der Vorzeichen aller p_j die Größe S selbst nur ihr Vorzeichen ändert, wobei sich keine andere vollständige Figur ergibt, werden durch die drei Integrale (135), die offenbar ein vollständiges Involutionssystem bilden, nur vier vollständige Figuren definiert. Außer den Integralen (135) besitzt aber unser System kein weiteres „qualitatives" Integral. Da nämlich für jeden möglichen Zustand des Systems die Ausdrücke unter den Quadratwurzeln in (135) positiv sein müssen, liegen die q_j zwischen festen Grenzen, nämlich

$$q_1 \text{ zwischen } -\frac{2\alpha_1}{\omega_1^2} \text{ und } +\frac{2\alpha_1}{\omega_1^2} \text{ usw.}$$

Alle Bahnkurven verlaufen aber innerhalb eines durch die drei Konstanten α_1, α_2, α_3 definierten quaderförmigen Teilgebietes des q-Raumes. Wenn wir von den Schwingungsfrequenzen voraussetzen, daß sie in irrationalem Verhältnis stehen, kommt jede Bahnkurve jedem Punkt des genannten Quaders beliebig nahe, sie füllt ihn in gewissem Sinn aus. Nach dem bisher Gesagten

1) A. Einstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 82 ff., 1917.

Digitized by Google

definiert also jede einzelne Bahnkurve einen derartigen Quader, also auch bestimmte Systeme von Werten der p_j in jedem Punkte dieses Gebietes, also auch die Integrale (135). Wegen der schon besprochenen Mehrdeutigkeit gehören zu jeder Bahnkurve gerade vier vollständige Figuren, denen sie angehört, oder wie man auch sagen kann, vier Wellenzüge, denen sie im Sinne der Wellenmechanik zugeordnet werden kann. Solche Systeme, deren Bahnkurven also nur eine endliche Anzahl von Wellenzügen zugeordnet werden kann, haben in der Entwicklung der Quantentheorie als nichtentartete mehrfach periodische Systeme eine große Rolle gespielt. Wir sehen, daß sie auch vom Standpunkt der von der Wellenmechanik geforderten Zuordnung von Bahnkurven und Wellenzügen eine besonders ausgezeichnete Stellung einnehmen[1]).

1) Zusammenfassende Darstellungen der für die Quantenmechanik wichtigsten Teile der klassischen Mechanik findet man: im Handbuch der Physik (herausgeg. von Geiger und Scheel) im Bd. V (Beitrag von L. Nordheim und E. Fues) und im Bd. XX (Beitrag von A. Landé über Optik, Mechanik und Wellenmechanik), ferner in M. Born, Lehrbuch der Atommechanik und in der neuen Ausgabe von Riemann-Weber, Differentialgleichungen der Physik (herausgeg. v. Ph. Frank und R. v. Mises) im Bd. II. (Beitrag von Ph. Frank über Analytische Mechanik.)

(Eingegangen 5. Februar 1929.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Der Widerstand von Rohrkrümmern.

Von H. Lorenz.

Der Bewegungswiderstand bzw. das Druckgefälle von Flüssigkeiten beim Durchlaufen eines Rohrkrümmers (Figur) ist schon seit Weisbach Gegenstand zahlreicher Versuche gewesen. Deren Ergebnisse zeigen indessen eine so starke Streuung, daß sie sich nur schwer einer Kurve anpassen oder durch eine empirische Formel darstellen lassen. Nur soviel steht fest, daß beim Kreisquerschnitt mit einer Ablenkung von 90^0 für ein Verhältnis des Rohrhalbmessers zum mittleren Krümmungsradius von etwa 1:7 bis 1:8 der Bewegungswiderstand einen Kleinstwert besitzt.

1. Verläuft die Strömung in einem in sich geschlossenen Kreisring, also mit einer Umlenkung von 360^0, so würde sich — abgesehen von der Wandreibung —, eine Potentialbewegung nach dem Gesetze

$$u \cdot r = u_0 \cdot r_0 \tag{1}$$

einstellen, wobei u, u_0 die Umfangsgeschwindigkeiten und r, r_0 zugehörige Bahnhalbmesser bedeuten. Diesem Bewegungszustand sucht sich die Strömung auch in Krümmern mit kleinerer Ablenkung $\varphi < 2\pi$ zu nähern, ohne ihn jedoch voll erreichen zu können. Dasselbe gilt auch für den radialen Druckanstieg infolge der Fliehbeschleunigung, die ohne mittlere Radialgeschwindigkeit für den geschlossenen Kreisring mit dem Raumgewichte γ und der Erdbeschleunigung g, durch

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \frac{\gamma}{g} \cdot \frac{u^2}{r} \tag{2}$$

dargestellt wird und mit (1) durch Integration zwischen $r_2 > r_1$ den Druckzuwachs

$$p_2 - p_1 = \frac{\gamma}{g} u_0^2 r_0^2 \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r^3} = \frac{\gamma}{2g}\left(\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2}\right) u_0^2 r_0^2 \tag{2a}$$

von innen nach außen ergibt. Dafür kann man auch schreiben

$$p_2 - p_1 = \frac{\gamma}{2g}(u_1^2 - u_2^2)$$

$$= \frac{\gamma}{2g}(r_2 - r_1)\, u_0^2 \cdot \frac{(r_1 + r_2)\, r_0^2}{2 r_1^2 r_2^2}$$

oder mit der Annäherung

$$2 r_1^2 r_2^2 \approx (r_1 + r_2)\, r_0^3 \tag{3}$$

$$p_2 - p_1 = \frac{\gamma}{g} \cdot \frac{u_0^2}{r_0}(r_2 - r_1). \tag{2b}$$

Diesem nach der Innenseite des Ringes gerichteten Druckgefälle muß nun wegen des Haftens an der Wand in deren Nachbarschaft eine Strömung im Querschnitt folgen, die wegen des Rückstromes in der Mitte zu einem Doppelwirbel nach Fig. 1 führt, der von verschiedenen Beobachtern in der Tat festgestellt wurde. Die rechte Seite von (2b) stellt alsdann die Wirbelenergie der durch den Ring strömenden Masseneinheit dar, welche, durch innere Widerstände dauernd vernichtet, vermittels eines Druckgefälles in der Stromrichtung von dem Betrage (2b) aufrecht erhalten werden muß. Dabei kann mit hinreichender Annäherung u_0 als mittlere Stromgeschwindigkeit, r_0 als mittlerer Krüm-

Digitized by Google

mungshalbmesser der Ablenkung und $r_2 - r_1 = 2a$ als größte Breite des Krümmerquerschnittes in der Bewegungsebene angesehen werden. Umfaßt der Krümmer nur einen Bogen φ, so ist wegen des Überganges in die gerade Strömung beim Ein- und Austritt keine volle Ausbildung des Doppelwirbels über den ganzen Bogen φ und demgemäß auch nur ein Druckgefälle zur Wirbelbildung von

$$\Delta'_p = \frac{\varphi}{2\pi}(p_2 - p_1) = \frac{\gamma}{g}\frac{u_0^2 a}{r_0}\frac{\varphi}{\pi} \qquad (4)$$

zu erwarten.

2. Die durch (1) gegebene Geschwindigkeitsverteilung stellt sich naturgemäß ebenfalls nicht sofort am Eintrittsquerschnitt ein, bzw. geht nicht am Austritt in die gleichförmige gerade Strömung über. Alsdann ist das in der Zeiteinheit den Querschnitt F durchströmende Volumen

$$u_0 \cdot F = \int u\,dF = u \cdot r \int \frac{dF}{r} \qquad (5)$$

oder mit $r = r_0 + x$ angenähert

$$u_0 \cdot F = u \cdot r \int \frac{dF}{r_0 + x} = \frac{u \cdot r}{r_0}\int\left(1 - \frac{x}{r_0} + \frac{x^2}{r_0^2}\right)dF. \qquad (5a)$$

3. Ist nun r_0 der Krümmungsarm der Stromlinien durch den Querschnittsschwerpunkt, so folgt aus dem Trägheitshalbmesser k um die zur Bewegungsebene senkrechte Schwerachse

$$\int x\,dF = 0; \quad \int x^2 dF = k^2 \cdot F.$$

Damit erhalten wir aus (5a) mit $u = u_0$

$$r_0 = r\left(1 + \frac{k^2}{r_0^2}\right), \qquad (5b)$$

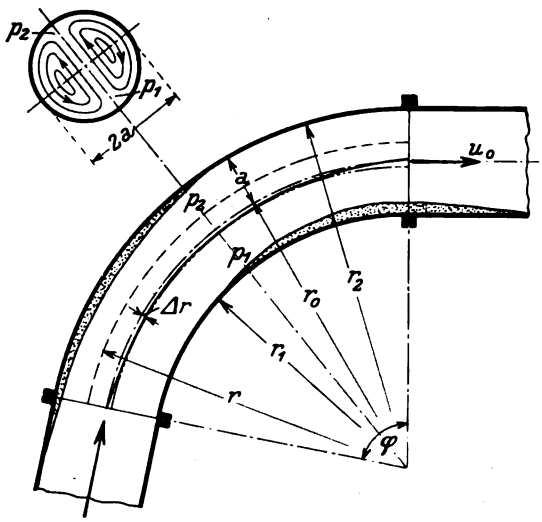
also eine Verschiebung der mittleren Stromlinie nach der Innenseite

$$r_0 - r = \frac{k^2 r}{r_0^2} \approx \frac{k^2}{r_0}, \qquad (6)$$

von der also bei einem Krümmerwinkel φ nur der Betrag

$$\Delta r = (r_0 - r)\frac{\varphi}{2\pi} = \frac{\varphi}{2\pi}\frac{k^2}{r_0} \qquad (6a)$$

übrig bleibt. Dieser entspricht auf der Innenseite des Krümmers beim Eintritt eine Stromverengung, auf der Außenseite eine Erweiterung, während für den Austritt die Verhältnisse umgekehrt liegen, so daß man etwa in der Krümmermitte nach der Figur den Übergang der beiden Strömungsformen zu suchen hat. Jede Stromerweiterung ist aber mit einem Rückstrom am Rande innerhalb einer Wirbelschicht verbunden, die in der Tat deutlich am Eintritt an der Außenseite und von der Mitte hin zum Austritt an der Innenseite des Krümmers bemerkbar ist (Figur) und auch schon öfter von Beobachtern in Lichtbildern festgehalten wurde. Dieser äußeren Erweiterung bis zur Krümmermitte und inneren Erweiterung des Stromes von da ab entspricht auch das in der Mitte am stärksten ausgeprägte Druck-



gefälle (4) von außen nach innen, das nach den Krümmerenden zu stark abnimmt und in der geraden Strömung verschwindet. Die beiden einseitigen Stromerweiterungen in der Krümmerhälfte können wir nun zu einer Gemeinsamen des Gesamtstromes über den halben Krümmer $\varphi \cdot r_0 : 2$ zusammenfassen mit dem Erweiterungswinkel ϑ, der sich mit (6a) aus

$$\operatorname{tang}\vartheta = \frac{2\Delta r}{r_0 \cdot \varphi} = \frac{1}{\pi}\cdot\frac{k^2}{r_0^2} \qquad (7)$$

ergibt, wobei eine Geschwindigkeitsänderung von u_0 auf u_1 in den Querschnitten

$$F_0 = \pi a^2 \text{ und } F_0 + 2a\Delta r$$
$$u_0 F_0 = u_1 (F_0 + 2a\Delta r)$$

oder

$$u_0 = u_1\left(1 + \frac{2\Delta r}{\pi a}\right) = u_1\left(1 + \frac{\varphi k^2}{\pi^2 a \cdot r_0}\right) \qquad (8)$$

stattfindet. Dieser Änderung entspricht aber nach der Theorie der Stromerweiterung eine Drucksteigerung[1])

$$p' - p'' = \frac{\gamma}{2g}(u_0^2 - u_1^2)\left(1 - \frac{4}{3}\operatorname{tg}\vartheta\right), \qquad (9)$$

deren mit $\operatorname{tg}\vartheta$ behafteter Anteil

$$\Delta''_p = \frac{2\gamma}{3g}\operatorname{tg}\vartheta\,(u_0^2 - u_1^2) \qquad (10)$$

den reinen Druckverlust durch die Stromerweiterung darstellt. Hierfür dürfen wir aber

1) Physik. Zeitschr. **30**, 77, 1929.

Digitized by Google

nach (8) auch schreiben

$$u_0^2 - u_1^2 = u_0^2 \frac{4\Delta r}{\pi a} = u_0^2 \frac{2\varphi k^2}{\pi^2 a r_0},$$

womit (10) unter Beachtung von (7) übergeht in

$$\Delta_p'' = \frac{u_0^2 \gamma}{g} \cdot \frac{8}{3} \cdot \frac{\Delta r}{\pi a} \operatorname{tg} \vartheta = \frac{16}{3} \frac{u_0^2 \gamma}{g} \frac{\Delta r^2}{\pi \varphi a r_0} \quad (10\,a)$$

und daher als klein zweiter Ordnung gegen den Druckabfall (4) vernachlässigt werden darf.

3. Zu dem hiernach noch übrig bleibenden Wirbelverlust (4) tritt schließlich noch das Druckgefälle zur Überwindung der turbulenten Wandreibung

$$\Delta_p''' = \frac{\varphi r_0}{a} \lambda \frac{a_0^2 \gamma}{2g} \quad (11)$$

mit der Rauhigkeitsziffer λ. Addieren wir dies zu (4), so folgt der gesamte Druckverlust im Rohrkrümmer

$$\Delta p = \frac{\varphi}{\pi} \frac{u_0^2}{2g} \gamma \left(2 \frac{a}{r_0} + \pi \lambda \frac{r_0}{a} \right) \quad (12)$$

mit einem Kleinstwert

$$\Delta p_0 = \frac{\varphi}{\pi} \frac{u_0^2 \gamma}{2g} \sqrt{2\pi\lambda} \quad \text{für} \quad \frac{a}{r_0} = \sqrt{\frac{\pi\lambda}{2}}. \quad (12\,a)$$

Setzen wir hierin für die Rauhigkeit entsprechend Gußeisenrohren $\lambda = 0{,}01$, so wird für den Kleinstwert von Δp_0

$$\frac{a}{r_0} = \sqrt{\frac{1{,}57}{100}} = 0{,}125 = \frac{1}{8}$$

in bester Übereinstimmung mit den Feststellungen von Brightmore und Davis[1]).

Schreiben wir mit der Abkürzung

$$2 \frac{a}{r_0} + \pi \lambda \frac{r_0}{a} = \zeta, \quad (13)$$

an Stelle von (12)

$$\Delta p = \frac{\varphi}{\pi} \frac{\gamma u_0^2}{2g} \cdot \zeta, \quad (12\,b)$$

so ergibt sich mit $\lambda = 0{,}01$ für ζ die folgende Tabelle:

$\frac{r_0}{a} =$	1	2	3	4	6	8	10
$2\frac{a}{r_0} =$	2	1	0,667	0,500	0,333	0,250	0,206
$\pi\lambda\frac{r_0}{a} =$	0,03	0,063	0,094	0,125	0,188	0,250	0,314
$\zeta =$	2,03	1,063	0,761	0,625	0,521	0,500	0,514

1) Brightmore, Loss of pressure in water flowing through straight and curved pipes. Proc. Inst. Civ. Engineers, **169**, 315, 1907; Davis in Bemerkungen zu Schoder, Curve resistance in water pipes. Transact. Americ. Soc. Civ. Eng. **69**, 63 u. 109, 1909.

Für den meist gebrauchten Viertelkreiskrümmer oder Ellbogen wird alsdann mit $\varphi : \pi = 0{,}5$

$$\frac{\varphi\zeta}{\pi} = 1{,}01 \quad 0{,}531 \quad 0{,}380 \quad 0{,}313 \quad 0{,}260 \quad 0{,}250 \quad 0{,}257.$$

Auch diese Zahlenwerte liegen durchaus im Bereich der Beobachtungswerte, die sämtlich ein sehr starkes Ansteigen mit zunehmendem $a : r_0$ erkennen lassen und damit den überwiegenden Einfluß des Doppelwirbels im Querschnitt bestätigen.

(Eingegangen 19. Januar 1929.)

Über Fortpflanzung von elastischen Wellen in viskosen Medien.

Von B. Gutenberg.

In einer theoretischen Untersuchung kam K. Sezawa[1]) zu dem Ergebnis, daß elastische Wellen bei ihrer Fortpflanzung in viskosen Medien immer länger und flacher werden, und daß Unregelmäßigkeiten in der Wellenform immer mehr verschwinden. Aus den von Sezawa abgeleiteten allgemeinen Formeln läßt sich nichts über die Größe der Veränderung aussagen. Aus einer Reihe von Ergebnissen aus der Anwendung der Formeln auf spezielle Fälle schloß jedoch der Verf.[2]), daß das Gesetz für die Zunahme der Periode T mit der Distanz D für Planwellen im allgemeinen die Form habe

$$T = \sqrt{T_0^2 + CD} \qquad C = c \frac{\lambda' + 2\mu'}{\varrho V^3}$$

wo T_0 die Wellenperiode in kleinen Entfernungen ist und C eine Konstante (Dimension $\mathrm{cm}^{-1}\,\mathrm{sec}^2$), welche von der Wellenform, der Dichte ϱ und den Viskositätskoeffizienten λ' und μ' in dem betr. Medium und der Wellengeschwindigkeit V abhängt. Da C im allgemeinen klein ist, muß sich die Periodenänderung erst in größeren Distanzen bemerkbar machen, so daß sie zuerst bei geophysikalischen Erscheinungen auffiel und bei diesen, wie die folgenden Beispiele zeigen mögen, auch recht deutlich ausgeprägt ist. Es ist im übrigen damit zu rechnen, daß die Wellenlänge auch durch andere Vorgänge verändert wird.

1) K. Sezawa, Bull. Earthquake Research Institute Tokyo **3**, 43, 1927 und **4**, 107, 1928.

2) B. Gutenberg, Vortrag Naturforscherversammlung Hamburg 1928, Abh. 7 und Zeitschr. f. Geophys. **4**, 247, 1928. Ausführlichere Darstellung in B. Gutenberg, Handbuch der Geophysik, Bd. **4**. (Im Druck.)

Digitized by Google

1. Seismische Bodenunruhe. Die ersten Beobachtungen über Vergrößerung der Wellenlänge bei der Fortpflanzung rühren wohl von F. Linke[1]) her, welcher feststellte, daß die seismische Bodenunruhe durch Brandung in Apia um so größere Perioden besitzt, je weiter das Sturmzentrum bzw. die Brandungsstelle entfernt ist. Das gleiche gilt für Eurasien, wo stets die kleinsten Perioden an den Westküsten, die größten in Zentralasien auftreten[2]). In der Nähe der Brandungsstelle beträgt die Wellenperiode im allgemeinen 2—4 Sekunden, sie steigt bei großen Entfernungen (rund 5000 km) bisweilen auf über 10 Sekunden.

2. Erdbeben. Hier gilt ganz analoges. Bei Nahbeben werden stets ganz kurze Wellen beobachtet (Größenordnung 1 Sekunde), die manchmal von längeren Wellen überlagert sind, mit wachsender Entfernung wachsen die Perioden und überschreiten in rund 5000 km Entfernung den Wert von 10 Sekunden. In noch größerer Entfernung heben sich dann gewisse Perioden hervor und zwar bei Oberflächenwellen bedingt durch das Gruppengeschwindigkeitsminimum[3]).

3. Künstliche Erschütterungen. Hier liegt eine ganze Reihe von Beobachtungen von O. Meißer[4]) vor, die alle Zunahme der Periode entsprechend unserer Formel ergeben. Bei einer Sprengung fand er etwa folgende Werte:

$D =$	0	100	200	300	400 m
$T =$	0.02	0.10	0.14	0.16	0.17 Sek.

4. Meereswellen. Es handelt sich hier um eine bekannte Erscheinung. Für die Wellenlänge der Dünung im Atlantischen Ozean am 25. Februar 1886 ergeben sich nach Krümmel z. B. folgende Werte für die Wellenlänge:

$D =$ 1000	2000	3000	4000 Seemeilen
$L =$ (100)	260	360	420 m.

5. Schallausbreitung. Aufnahmen der Explosionswelle bei einer Sprengung durch F. Ritter[5]) zeigen deutlich, wie die Welle zwischen 500 und 2500 m Entfernung länger und regelmäßiger wurde. Weitere Beobachtungen, die hier relativ leicht anzustellen wären, scheinen zu fehlen. Vielleicht wird die Tatsache, daß Explosionen, Kanonendonner und ähnliche Erscheinungen in größerer Entfernung von der Schallquelle als tiefer Ton wahrgenommen werden, hierdurch mit erklärt.

Frankfurt a. M., 18. Februar 1929.

(Eingegangen 20. Februar 1929.)

1) F. Linke, Die Brandungsbewegungen des Erdbodens . . ., Abh. Kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen, N. F. 7, 1909.

2) B. Gutenberg, Untersuchungen über die Bodenunruhe . . ., Veröff. d. Zentralbur. d. Int. Seismol. Assoc. Straßburg 1921.

3) Vgl. hierzu H. Jeffreys, Monthly Not. Roy. Astron. Soc. London, Geophys. Supplem. **1**, 286, 1925.

4) O. Meisser, Beiträge zu einer experimentellen Seismik, Veröff. Reichsanstalt f. Erdbebenforschung, Jena 1929, Heft 9.

5) F. Ritter, Deutsche Forschung, Heft **4**, 43, 1928.

Antwort auf die Bemerkungen des Herrn Glitscher zu meiner Arbeit in der Physik. Zeitschr. 29, 295, 1928.

Von O. Martienssen.

Herr Glitscher[1]) sucht zu beweisen, daß die von mir in der Physik. Zeitschr. **29**, S. 295 gegebene Erklärung für die von mir erfundene Dämpfungseinrichtung unrichtig sei und daß die Dämpfung des Kompasses lediglich direkt durch den Druck gegen die Rosenachse erzeugt würde. Der Beweis des Herrn Glitscher ist fehlerhaft, wie sich schon aus der einfachen Überlegung ergibt, daß der Druck gegen eine Achse bei Vernachlässigung der Reibung an der Achse niemals die Drehung um diese Achse beeinflussen kann. Denn die Schwingungen, welche wir beim Kompaß beobachten, sind die Schwingungen um die Rosenachse, das heißt, die Schwingungen, die die Kompaßrose in ihrer Ebene ausführt.

In der Theorie des Herrn Glitscher ist die von ihm aufgestellte Formel 4 falsch. Die von mir aufgestellten Gleichungen 1 und 2, auf die sich Herr Glitscher bezieht, geben Beziehungen von Drehmomenten um die körperfesten, im Raum beweglichen Elevations- bzw. Rosenachsen. In diesen Gleichungen hat das Drehmoment $P l \beta$ des Herrn Glitscher um die raumfeste aber körperbewegte Vertikale nichts zu suchen. Herr Glitscher müßte in der Gleichung 4 das Drehmoment um die Rosenachse einsetzen und nicht um die Vertikale. Dieses Drehmoment ist aber Null, so daß die für das ungedämpfte System geltenden Schwingungsgleichungen bestehen bleiben. Wenn Herr Glitscher die Bewegungsgleichungen für raumfeste Achsen aufstellen will, so hätten in diesen Gleichungen die Trägheitsmomente, die sich auf körperfeste Achsen beziehen, nichts zu tun, ebensowenig die Geschwindigkeiten $\frac{d\alpha}{dt}$ und $\frac{d\beta}{dt}$. Selbstredend

1) Diese Zeitschr. **29**, 566, 1928.

Digitized by Google

wäre es ein Trugschluß — Herr Glitscher zieht diesen an anderer Stelle — zu sagen, das Drehmoment um die Rosenachse hätte die praktisch identische Komponente $Pl \sin\beta \cos\beta$. Denn die Horizontalkomponente des Glitscherschen Drehmomentes $Pl \cos\beta$ hat um die Rosenachse β die die erste aufhebende Komponente — $Pl \cos\beta \sin\beta$.

Vollkommen unerfindlich ist ferner, wieso das in der Gleichung 6 des Herrn Glitscher rechtsstehende Glied $Pl\beta \frac{d\alpha}{dt}$ die an das nachgedrehte System abgegebene Energie sein soll, da in diese Gleichungen die Nachdrehung des Systems überhaupt nicht eingeht. Denn $\frac{d\alpha}{dt}$ ist die Drehgeschwindigkeit der Rose um ihre Achse, die ganz unabhängig davon besteht, ob ein nachgedrehtes System vorhanden ist oder nicht. Wenn die Gleichung 4 und damit die Gleichung 6 des Herrn Glitscher richtig wäre, so würde der Kreiselkompaß auch ohne nachgedrehtes System lediglich durch den Druck auf die Rosenachse eine Dämpfung um die Rosenachse besitzen.

Nur auf eins sei noch hingewiesen. Die mir von Herrn Glitscher zugeschriebene Behauptung, daß die Dämpfung von der Größe der Schritte der Nachdreheinrichtung abhängt, ist falsch. Die Dämpfung des von mir konstruierten Kompasses ist völlig unabhängig von der Größe dieses Schrittes, wie ein aufmerksamer Leser meiner Theorie der Dämpfung ohne weiteres ersieht. Tatsächlich sind die Schritte oftmals noch wesentlich kleiner als $^1/_{60}{}^0$. Die von Herrn Glitscher aus dem schrittweisen Vorgehen des Wendemotors berechnete Dämpfung ist nicht nur ohne Bedeutung, sondern nicht vorhanden.

Die Versuchsergebnisse widersprechen natürlich auch der Theorie des Herrn Glitscher. Die Versuchsresultate habe ich teilweise bereits früher Herrn Glitscher zugänglich gemacht; es würde aber zu weit führen, diese hier im einzelnen zu erörtern.

(Eingegangen 22. September 1928.)

Erwiderung.

Von K. Glitscher.

1. Ich habe nicht gesagt, daß die Dämpfung durch den Druck gegen die Rosenachse hervorgebracht wurde, sondern auf Seite 569 bewiesen, wie sie durch ein vertikales Drehmoment zustande kommt.

2. Meine Gl. 4 ist nicht falsch. Da ich die Trägheitsmomente A und B nicht mitgenommen habe, gelten wegen der Kleinheit von β meine Gleichungen ebenso um die Rosenachse wie um die Vertikale, das dämpfende Drehmoment ist auch um diese beiden Achsen, wie Seite 569 bewiesen, praktisch gleich. Die Nachdrehung geht selbstverständlich in das Gleichungssystem, insbesondere auch Gl. 6 ein, da ich ideale Nachdrehung mit der Winkelgeschwindigkeit $\frac{d\alpha}{dt}$ voraussetze.

3. Ich habe Herrn M. die Behauptung nicht zugeschrieben, daß die Dämpfung von der Größe der Schritte der Nachdrehvorrichtung abhängt; das sagt er selbst an mehreren Stellen. So soll durch die Schritte des Wendemotors das Kompaßsystem mit seinem Schwerpunkt um den Winkel γ verdreht und dabei eine Arbeit proportional γ, also auch proportional dem Schritt geleistet werden. Wie dabei ein Moment um die Elevationsachse auftreten kann, ist völlig unverständlich. Herr M. hat das durchaus nicht bewiesen, sondern einfach behauptet. Wie kann denn überhaupt die Abgabe der Energie an den Wendemotor über das nachgedrehte System, das doch zweifellos um die Vertikale dreht, anders erfolgen als durch ein vertikales Drehmoment?

(Eingegangen 23. Oktober 1928.)

Schluß-Erwiderung.

Von O. Martienssen.

Zu 1. In der Gleichung 4 des Herrn Glitscher steht als dämpfendes Moment $Pl\beta$, also der Druck P zwischen Rosenachsenspitze und Schiene. Herr Glitscher sucht demnach die Dämpfung durch diesen Druck zu erklären, wie ich behauptet habe.

Zu 2. Das Glitschersche vertikale Drehmoment hat um die Rosenachse keine Komponente, wie oben bereits im zweiten Absatz ausgeführt. Die Ausführungen des Herrn Glitscher auf Seite 569, die das Gegenteil beweisen wollen, sind unrichtig. Falsch ist zunächst schon die Gleichung 7 auf Seite 568. Diese Gleichung würde nur richtig sein, wenn das Kreiselsystem starr befestigt und nicht schwimmend und drehbar aufgehängt wäre. Die von Glitscher errechnete „Differenzkomponente $Gr \sin\beta$" ist der durch den Gegendruck des Kreiselsystems nicht kompensierte Teil des am nachgedrehten Systeme angreifenden Momentes der Schwere Gr, sie

Digitized by Google

greift demnach am nachgedrehten System an. Durch den Druck gegen die Rosenachse wird kein Drehmoment um die Rosenachse auf das Kreiselsystem übertragen.

Zu 3. Die Annahme, daß „das nachgedrehte System zweifellos um die Vertikale dreht", ist falsch. Durch die Beschwerung ist das nachgedrehte System verkantet, und der Wendemotor dreht nicht um die Vertikale; gerade dadurch kommt die Dämpfung zustande.

Der Versuch hat ergeben, daß bei sehr verschiedenem Drucke P gleiche Dämpfung erzielt werden kann, womit experimentell die Gleichung 4 von Herrn Glitscher als falsch erwiesen ist.

Der Versuch hat ferner ergeben, daß die Schwingungsdauer des Kompasses mit zunehmender Dämpfung nicht zunimmt, sondern unverändert bleibt, während sie aus den Glitscherschen Gleichungen und den praktisch gewählten Konstanten berechnet, um den gut beobachbaren Wert von mehreren Minuten größer sein müßte als bei ungedämpftem Kompaß.

Der Versuch hat ferner ergeben, daß die Dämpfung in hohem Maße von der Stabilisierung des kardanisch aufgehängten Systems abhängt, eine Abhängigkeit, die aus den Glitscherschen Gleichungen ungeklärt ist.

(Eingegangen 2. Februar 1929.)

Die Verdampfung an der Kathode des Hg-Lichtbogens.

Bemerkung zu der Veröffentlichung von Herrn J. v. Issendorff (Physik. Zeitschr. **29**, 857, 1928).

Von E. Kobel.

Die von Herrn J. v. Issendorff in dieser Zeitschrift veröffentlichten Versuche über die an der Kathode des Hg-Lichtbogens verdampfende Hg-Menge erbringen den interessanten und wichtigen Beweis, daß die gesamte Kathodenoberfläche an der Verdampfung beteiligt ist. Wir sind im Forschungs-Laboratorium der A. G. Brown Boveri & Cie. in Baden schon im Januar 1927 auf etwas anderem Wege zu der Überzeugung gekommen, daß die aus der freien Hg-Oberfläche der Kathode eines Gleichrichters verdampfende Hg-Menge den Hauptteil der gesamten von der Kathode, inkl. Kathodenfleck, abgegebenen Hg-Dampfmenge ausmacht.

Bei Versuchen, den raschbewegten Kathodenfleck zu fixieren, ergab sich zugleich die bekannte Erscheinung einer wesentlichen Verminderung der von der Kathode abgegebenen Hg-Menge. Zum Teil ist dies auf das fast vollständige Aufhören der Verspritzung zurückzuführen, doch nimmt auch die Verdampfung wesentlich ab. Um diese Verringerung der Verdampfung erklären zu können, wurde vom Verfasser die Vermutung ausgesprochen, daß bei fixiertem Kathodenfleck die mittlere stationäre Oberflächentemperatur der Kathode bei gleicher Strombelastung kleiner ausfalle als bei bewegtem Kathodenfleck, und zwar aus folgenden Gründen: Wenn wir den Kathodenfleck als das kleine Gebiet auffassen, in welchem alle positiven Ionen, die am Stromtransport beteiligt sind, aus dem Entladungsraum in die Kathode eintreten, so ist dies auch zugleich dasjenige Gebiet, in welchem sich die kinetische Energie dieser Ladungsträger in Wärme umsetzt. Abgesehen von der Neutralisationswärme dieser positiven Ionen wird daher im Kathodenfleck eine Wärmemenge frei, die bestimmt ist durch den Kathodenfall und durch den prozentualen Anteil, mit welchem sich die positiven Ionen am Stromtransport beteiligen. Derjenige Anteil dieser Wärme, der durch Leitung zunächst an das Kathoden-Hg übergeht, ist nun bei bewegtem Kathodenfleck größer als bei fixiertem, weil der Temperaturgradient in der nächsten Umgebung der Wärmequelle in der Richtung des flüssigen Hg stets größer ist als bei stabilem Fleck. Diese Vermutung fand ihre Bestätigung in dem folgenden einfachen Versuch:

In einer Porzellanschale von ca. 20 cm Durchmesser befinden sich 500 cm^3 Wasser von der Anfangstemperatur t^0 C. Dieses Wasser wird nun mit einem Handgebläsebrenner mit spitz eingestellter Stichflamme (bei konstantem Gas- und Luftdruck) auf zwei verschiedene Arten erwärmt.

a) Der Brenner wird in einem Stativ so festgehalten, daß sich die Mündung desselben 4,5 cm über der Mitte des Wasserspiegels befindet.

b) Der Brenner wird längs eines Durchmessers auf der Wasseroberfläche hin und her bewegt, wobei der Abstand der Mündung vom Wasser gleich wie bei a) 4,5 cm beträgt.

Die Dauer der Erwärmung ist in beiden Fällen dieselbe; gleich 15 Min. Nach der Erwärmung werden mittlere Temperatur und Wassermenge gemessen.

In Tabelle I sind die Ergebnisse der Versuche zusammengestellt.

Obwohl der beschriebene einfache Versuch natürlich den ganzen Vorgang der Hg-Verdampfung auf der Kathode im Gleichrichter nicht naturgetreu wiederzugeben imstande ist, scheint er doch eine Bestätigung dafür zu sein, daß die mittlere Oberflächentemperatur der

Digitized by Google

Tabelle I.

Art der Erwärmung	Wassermenge vor der Erwärmung cm³	Wassermenge nach der Erwärmung cm³	Verdampfte Wassermenge cm³		Temperaturen vor der Erwärmung °C	Temperaturen nach der Erwärmung °C	
Brenner fest	500	407	93,0	91,5	14,5	74	74
	500	410	90,0		14,5	74	
Brenner bewegt	500	350	150,0	141,0	14,5	82	80,5
	500	368	132,0		14,5	79	

Tabelle II.

t °C	T °K	p mm Hg	q_s g · cm^{-2} · sec^{-1}	$q_{Fe} = q_s - 5{,}3 \cdot 10^{-5}$ g · cm^{-2} · sec^{-1}
20	293	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$5{,}3 \cdot 10^{-5}$	0
40	313	$6{,}5 \cdot 10^{-3}$	$27{,}9 \cdot 10^{-5}$	$22{,}6 \cdot 10^{-5}$
60	333	$26{,}5 \cdot 10^{-3}$	$113{,}0 \cdot 10^{-5}$	$108 \cdot 10^{-5}$
80	353	$92{,}0 \cdot 10^{-3}$	$396{,}0 \cdot 10^{-5}$	$391 \cdot 10^{-5}$
100	373	$279 \cdot 10^{-3}$	$1200 \cdot 10^{-5}$	$1195 \cdot 10^{-5}$
120	393	$755 \cdot 10^{-3}$	$3160 \cdot 10^{-5}$	$3155 \cdot 10^{-5}$
140	413	$1854 \cdot 10^{-3}$	$7560 \cdot 10^{-5}$	$7555 \cdot 10^{-5}$
160	433	$4179 \cdot 10^{-3}$	$16700 \cdot 10^{-5}$	$16695 \cdot 10^{-5}$
180	453	$8758 \cdot 10^{-3}$	$34200 \cdot 10^{-5}$	$34195 \cdot 10^{-5}$
200	473	$17220 \cdot 10^{-3}$	$67600 \cdot 10^{-5}$	$67595 \cdot 10^{-5}$

Kathode bei bewegtem Kathodenfleck größer ist als bei fixiertem.

Ausgehend von der Oberflächentemperatur der Hg-Kathode läßt sich die, in einem Hochvakuumraum durch Verdampfung abgegebene Hg-Menge auf einfache Art rechnerisch bestimmen. Aus der kinetischen Gastheorie folgt, wenn bedeuten[1]):

γ = Dichte des Dampfes oder Gases in g · cm^{-3},
p = Druck des Dampfes oder Gases in mm Hg,
T = Absolute Temperatur,
R = Allgemeine Gaskonstante ($R = 8{,}313 \cdot 10^7$ erg. grad^{-1}),
M = Molekulargewicht,
Z = Anzahl der pro sec. auf 1 cm² der Gefäßwand der auftreffenden Moleküle,
q = Gewicht dieser Moleküle in g,
N = Loschmidtsche Zahl ($N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}),

$$Z = \frac{N \cdot p}{4R \cdot Z} \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} = 3{,}54 \cdot 10^{22} \frac{p}{\sqrt{M \cdot Z}}, \quad (1)$$

$$q = \frac{M \cdot p}{4R \cdot T} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot M}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi \cdot R}} \sqrt{\frac{M}{T}}, \quad (2)$$

$$q = 5{,}85 \cdot 10^2 \cdot p \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}, \quad (3)$$

für Hg ist $M = 200{,}6$,

$$q = 0{,}828 \cdot \frac{p}{\sqrt{T}}. \quad (4)$$

1) J. Langmuir, Physik. Zeitschr. **14**, S. 1273, 1913.

Die pro sec und cm² von der Oberfläche einer Flüssigkeit verdampfende Menge q_{Fl} ist gerade so groß, wie die beim Sättigungsdruck pro cm² sec auftreffende Menge q_s vermindert um die aus dem über der Flüssigkeit befindlichen Dampf vom Druck p pro cm² sec auf die Flüssigkeitsoberfläche zurücktretende Dampfmenge q_p

$$q_{Fl} = q_s - q_p \cdot$$

Von einer Hg-Oberfläche von 1 cm², welche sich in einem evakuierten Gefäß befindet, an dessen Wänden der Hg-Dampf bis auf einen ganz kleinen Restdruck (für $T = 293^0$ $p_s = 1{,}1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg) kondensiert, verdampft daher für die verschiedenen Hg-Temperaturen T die Hg-Dampfmenge

$$q_{Fl} = q_s - 5{,}3 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Der Sättigungsdruck p kann für die Temperaturen $T = 0 + 273$ bis $T = 450 + 273$ den Tabellen aus Landolt-Börnstein 1923, S. 1335 entnommen werden, womit die Zahlenwerte der Tabelle II aus den Formeln 4 und 5 berechnet werden können.

Bei einem Gleichrichter mit einem Kathodendurchmesser von 16 cm beträgt die freie Hg-Oberfläche 200 cm². Der Kathodenfleck hat bei einem Kathodenstrom von z. B. 500 Amp. einen Flächeninhalt von

$$f = 500 \cdot 2{,}53 \cdot 10^{-4} = 0{,}125 \text{ cm}^2 \text{ [1])}.$$

Die freie Hg-Oberfläche ist daher 1600 mal

Digitized by Google

größer als die Fläche des Kathodenfleckes bei 500 Amp. Kathodenstrom. Nach der Verdampfungskonstante von Güntherschulze[1]) würde sich für diesen Kathodenstrom eine verdampfende Hg-Menge von 3,6 g · sec^{-1} ergeben. Berechnet man nun die von der ganzen Kathodenoberfläche bei verschiedenen Oberflächentemperaturen verdampfende Hg-Menge, so sieht man, daß schon bei einer Temperatur von wenig über 100° aus der Oberfläche der Kathode ebensoviel verdampft, wie nach Güntherschulze aus dem Kathodenfleck verdampfen sollte. Tabelle III enthält die für eine Kathode von 16 cm Durchmesser und einen Strom von 500 Amp. geltenden Zahlenwerte.

Tabelle III.

Hg-Oberflächen-Temperatur	Aus der Hg-Oberfläche verdampfende Hg-Menge ohne Kathodenfleck	Aus dem Kathodenfleck bei einem Strom von 500 Amp. nach Güntherschulze verdampfende Hg-Menge
60° C	0,216 g·sec^{-1}	3,6 g · sec^{-1}
80° C	0,782 g·sec^{-1}	
100° C	2,39 g·sec^{-1}	
120° C	6,31 g·sec^{-1}	
140° C	15,1 g·sec^{-1}	
160° C	33,4 g·sec^{-1}	

Welche mittlere Oberflächentemperatur die Hg-Kathode annimmt, ist nur eine Frage der gesamten Wärmezufuhr aus Kathodenfleck und Lichtbogen und der Wärmeabfuhr durch äußere Kathodenkühlung. Immer stellt sich eine solche Oberflächentemperatur ein, daß die Verdampfungswärme und die durch Kühlung der Kathode abgeleitete Wärme zusammen den gesamten Wärmegewinn der Kathode ausmachen. So ist es möglich, wie Versuche gezeigt haben, daß die verdampfende Hg-Menge durch besonders gute Kühlung der Kathode auf einen ganz kleinen Bruchteil der von Güntherschulze gefundenen Menge reduziert werden kann, ohne daß sich die elektrischen Verhältnisse des Bogens viel ändern.

1) Zeitschr. f. Phys. **2**, 74—87, 1922.

(Eingegangen 30. Januar 1929.)

Einige Versuche mit dem elektrolytischen Generator.

Von V. M. Schulgin.

In meiner vorigen Mitteilung[1]) habe ich ein Verfahren beschrieben zur Erzeugung elektromagnetischer Schwingungen mit Hilfe eines Gefäßes für Elektrolyse, in dem sich ein Platindraht befindet, der durch einen elektrischen Strom zum Glühen gebracht werden kann. Die Erscheinung ist dem Lichtbogen analog und wird von einer starken elektromagnetischen Ausstrahlung begleitet.

Das Ende des als negative Elektrode dienenden Platindrahts ist jedoch nur von kurzer Lebensdauer, es reicht bloß für 1—2 Arbeitsstunden und muß dann ersetzt werden. Um diesem Übelstand abzuhelfen und die Haltbarkeit der Platinelektrode zu verlängern, hatte ich mir eine Vervollkommnung dieser Elektrode zur Aufgabe gestellt. Gleichzeitig forschte ich auch nach der Hauptentstehungsursache der Schwingungen. Als solche erwies sich der auf dem Platindraht ausgeschiedene Wasserstoff. Letzteres ist aus Tabelle I, in der die Versuchsresultate mit Gefäßen mit verschiedenen Elektrolyten und negativen Eisen- und Platinelektroden gezeigt sind, ersichtlich.

Der Generator wird einerseits mit einer Zimmerantenne von 5 m Länge und 2 m Höhe andererseits mit der Erde verbunden; an den

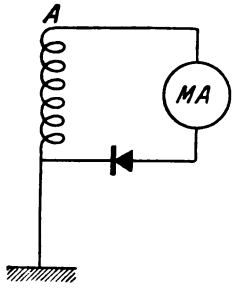


Fig. 1.

in demselben Zimmer befindlichen Detektor-Empfänger wurde als Erdung ein mit der Gasleitung verbundenes 1 m langes Stück Draht angeschlossen.

Fig. 1 zeigt das Schema des Empfängers.

Bei den ersten 6 Versuchen waren die Wasserstoff-, beim 7. Versuch die Magnesium- und beim 8. die Eisenlinien im Spektroskop deutlich sichtbar.

Dieser Umstand zeugt von einer hohen Temperatur der Kathode, wie auch davon, daß wir nur bei Anwesenheit von Wasserstoff in erhitztem

1) Physik. Zeitschr. **29**, 724—726, 1928.

Digitized by Google

Tabelle I.

Gleichstromspannung 120 Volt.

Elektrolyt	Stromstärke im Kreise des Generators	Stromstärke in der Antenne	Stromstärke im Empfänger	Material der Elektrode
1. 50proz. HCl-Lösung Spez. Gew. 1,19	0,15 Amp.	—	1,2 mA	Platin
2. 50proz. HCl-Lösung Spez. Gew. 1,19	0,20 ,,	—	1,4 ,,	,,
3. 25proz. HCl-Lösung	0,15 ,,	0,02 Amp.	1,2 ,,	,,
4. 25proz. HCl-Lösung	0,20 ,,	0,04 ,,	1,4 ,,	,,
5. 12proz. HCl-Lösung	0,15 ,,	0,02 ,,	1,0 ,,	,,
6. 12proz. HCl-Lösung	0,20 ,,	0,03 ,,	1,2 ,,	,,
7. 20proz. $MgSO_4$-Lösung	0,15 ,,	—	2 μA	,,
8. 25proz. H_2SO_4-Lösung	0,20 ,,	—	2 ,,	Eisen

Zustande eine Erzeugung von Hochfrequenzströmen erhalten.

Wenn bei der Elektrolyse von $MgSO_4$ ebenfalls eine schwache Ausstrahlung beobachtet wird, so läßt sich dieses durch das unbedeutende Erscheinen von Wasserstoff, nach der Gleichung:

$$Mg + 2\,H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$$

erklären, was stattfinden kann, da sich das Magnesium „in statu nascendi" befindet. Nachdem der Apparat einige Zeit gearbeitet hat, ist die Kathode in der Tat von einer Magnesiumhydroxydwolke umgeben.

Nachdem ich mich davon überzeugt hatte, daß die Anwesenheit von Wasserstoff die Erzeugung von Hochfrequenzströmen befördert, stellte ich eine besondere Gaselektrode, wie sie

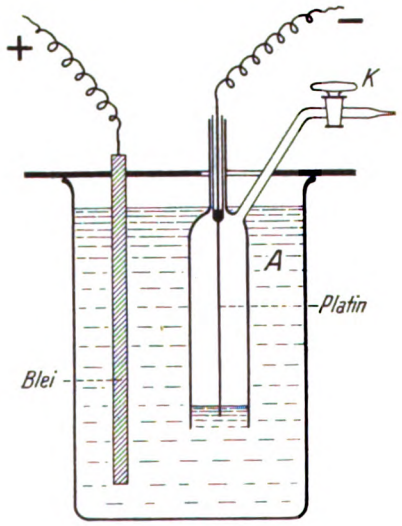


Fig. 2.

Fig. 2 zeigt, her. Diese Elektrode stellt eine kleine Glasglocke A dar, in welcher ein langer als Kathode dienender Platindraht (einige Zentimeter lang) gut befestigt ist. Außerdem ist eine Röhre mit Hahn K vorhanden, durch welche der Gasüberschuß entfernt werden kann. Die ganze Glocke wird in die Säure getaucht und elektrolytisch mit Wasserstoff gefüllt. Wenn nur das Ende des Drahts in die Säure getaucht ist, so geht die Erzeugung von Hochfrequenzstrom von selbst vor sich, was an der Verringerung der Stromstärke im Kreise, am Leuchten der Drahtspitze und einem besonderen Geräusch in den Kondensatoren leicht festzustellen ist. Tab. II bringt ein Beispiel der bei den Versuchen erhaltenen Ergebnisse bei einer Spannung von 240 Volt.

Tabelle II.

Zeit	Stromstärke in der Zimmerantenne	Stromstärke im Empfänger
$2^h\ 10^m$	0,143 Amp.	3,05 mA
$2^h\ 20^m$	0,143 ,,	3,05 ,,
$2^h\ 30^m$	0,143 ,,	3,05 ,,

Erzeugung von hochfrequenten Schwingungen findet auch noch statt, sogar mit höherer Intensität, wenn man die Selbstinduktionsspulen aus dem Generatorkreise ganz fortläßt.

Tabelle III.

Stromstärke im Schwingungskreise mit Kapazität allein	Stromstärke im Kreise mit Kapazität und Selbstinduktion von 0,1 millihenry
0,140 Amp.	0,070 Amp.
0,165 ,,	0,080 ,,
0,215 ,,	0,090 ,,
0,225 ,,	0,100 ,,
0,410 ,,	0,170 ,,

Auch ohne jegliche Meßvorrichtungen kann man sich davon überzeugen, daß wir es bei den geschilderten Versuchen mit Hochfrequenzströmen zu tun haben.

1. An eine Zimmerantenne schalten wir statt eines Amperemeters eine Glühlampe; letztere

Digitized by Google

leuchtet und weist auf einen starken Strom hin, der in dem „nichtgeschlossenen" Kreise fließt.

2. Nehmen wir den einen Pol der Glühlampe in die Hand und berühren mit dem anderen die Antennenklemme, so erhalten wir auch in diesem Falle ein Leuchten, das stärker wird, wenn mehrere Personen sich an dem Versuch beteiligen. (Die Kapazität der „Antenne" nimmt zu).

Wir bekommen also hier genau dieselben Erscheinungen wie beim Tesla-Apparat.

Die Benutzung der von mir beschriebenen Gaselektrode dürfte nicht nur die einfachste, sondern auch die sicherste Vorrichtung zur Erzeugung von Hochfrequenzströmen sein.

Die Art der mit diesem Generator erzeugten Schwingungen denke ich demnächst näher zu untersuchen.

Moskau, 20. November 1928.

(Eingegangen 24. November 1928.)

Zur Wirkungsweise des Elektronenzählrohres von Geiger und Müller.

Von Heinrich Kniepkamp.

Die Versuche von Geiger und Müller (1) mit dem „Elektronenzählrohr" ähneln in mancher Beziehung früheren Versuchen, bei denen zum quantitativen Nachweis von γ-Strahlen oder kurzwelligem Licht Zählkammern von ähnlicher Konstruktion wie das Elektronenzählrohr (vgl. z. B. die Versuche von Heß und Lawson (2) mit einer der Zählkammer für α-Strahlen von Geiger und Rutherford (3) nachgebildeten Apparatur) oder Glimmlampen mit den verschiedensten Elektrodenformen (v. Baeyer und Kutzner (4), Kniepkamp (5)) benutzt wurden. Wie z. B. die letztgenannten Versuche zeigten, ist es möglich, in einer Glimmlampe, die mit einem hohen Vorschaltwiderstande in Reihe liegt, durch durchdringende Strahlung einzelne Ionisationsstromstöße auszulösen, deren Häufigkeit ein Maß für die Intensität der Strahlung ist. Wichtig ist für das Gelingen solcher Versuche neben der richtigen Wahl der Spannung die Wahl des Vorschaltwiderstandes, der der im Entladungskreise vorhandenen Kapazität, die sich z. B. aus der Kapazität der Entladungsröhre selbst und deren Zuleitungen zusammensetzt, angepaßt werden muß, und auch durch eine Glühkathodenröhre als Ventilröhre ersetzt werden kann.

Das von Geiger und Müller konstruierte Elektronenzählrohr unterscheidet sich von den bei obigen Versuchen benutzten Glimmlampen im wesentlichen nur durch die Form der Elektroden. Auch die Anordnung des Entladungskreises ist in der Hauptsache dieselbe. Doch geben Geiger und Müller an, daß in dem Rohr nur dann eine Löschwirkung nach jedesmaligem Einsetzen des Ionisationsstromes eintritt, wenn der als Anode dienende Eisendraht mit einer schlecht leitenden Schicht überzogen ist, während bei blankem Draht die einmal eingeleitete Entladung nicht wieder abbricht. Daß Verunreinigungen der Gasstrecke in Form von Wasserdampfresten u. dgl. bei dem Zündungsvorgang eine gewisse Rolle spielen, ergaben auch die Versuche von Kniepkamp (5), und zwar zeigte es sich, daß die Art der Zusammensetzung des Gasgemisches mit der Größe des zur Erzielung der Löschwirkung benötigten Vorschaltwiderstandes in gewissem Zusammenhang zu stehen scheint.

Als Grund dafür wurde damals ebenfalls die Aufladung von Doppelschichten an der Oberfläche der Elektroden vermutet. Jedoch war auch bei verhältnismäßig reinen Gasstrecken stets Löschwirkung durch einen genügend großen Vorschaltwiderstand zu erzielen, was auch durch neuere Versuche, bei denen die Elektroden durch stundenlanges Erhitzen während des Auspumpens der Entladungsröhre von den gröbsten Verunreinigungen befreit wurden, bestätigt worden ist. Außerdem handelt es sich ja auch bei diesen Versuchen um verhältnismäßig so geringe Verunreinigungen der Elektrodenoberflächen, daß sie ohne Bedenken als „blank" im Vergleich zu dem künstlich verunreinigten Draht des Elektronenzählrohres angesehen werden können. Der Befund von Geiger und Müller ist daher mit jenen Versuchen nicht in Einklang zu bringen, vielmehr müßte man zunächst annehmen, daß auch ein Elektronenzählrohr mit blankem Draht zum richtigen Arbeiten gebracht werden kann, wenn nur der Vorschaltwiderstand richtig gewählt wird.

Diese Annahme hat sich nun in Versuchen mit nach den Angaben von Geiger und Müller angefertigten Zählrohren als richtig erwiesen. Es zeigte sich als durchaus möglich, in einem solchen Zählrohre mit z. B. blankem *Cu*- oder *Pt*-Draht bei genügend großem Vorschaltwiderstande einzelne Ionisationsstromstöße durch γ-Strahlen auszulösen, und zwar bestand diese Entladungsart innerhalb eines bestimmten Spannungsbereiches, oberhalb dessen kontinuierliche Entladung eintrat. Besonders beweisend scheint folgender Versuch zu sein: Das Zählrohr befindet sich in einem Glasgefäß, welches so konstruiert ist, daß der als Anode dienende *Fe*-Draht innerhalb des Rohres ohne sonstige Änderung der Versuchsbedingungen verschoben werden kann. Die eine Hälfte des Drahtes ist blank, die andere

Digitized by Google

nach der Vorschrift von Geiger und Müller durch Eintauchen in Salpetersäure präpariert. Der Versuch ergab nun, daß es bei einem Vorschaltwiderstande von 10^9 Ohm ganz gleichgültig war, ob die blanke oder die verunreinigte Hälfte des Drahtes in das Kathodenrohr hineingezogen wurde. Der gleiche Versuch wurde — mit dem gleichen Ergebnis — mit einem Draht gemacht, dessen einer Teil aus blankem *Pt*, der andere aus präpariertem *Fe* bestand.

Dieses Resultat ist um so weniger mit den Angaben von Geiger und Müller in Einklang zu bringen, als diese Autoren ebenfalls mit Vorschaltwiderständen von der gleichen Größenordnung wie im obigen Versuche gearbeitet haben. Die Vermutung, daß vielleicht zur Erzielung der Löschwirkung bei blankem Drahte ein bedeutend größerer Vorschaltwiderstand benötigt werde als bei verunreinigtem Drahte, und die Diskrepanz in den Versuchsergebnissen so zu erklären sei, daß in den Versuchen von Geiger und Müller mit blankem Draht der Vorschaltwiderstand nicht hoch genug gewählt worden ist, wird daher hinfällig. Zum besonderen Beweis dieser Folgerung wurde aber noch das Verhalten des Zählrohres in bezug auf die Löschwirkung bei verschiedenen Vorschaltwiderständen untersucht, wobei festgestellt wurde, daß bis zu einem Widerstande von $2 \cdot 10^7$ Ohm bei blankem wie bei verunreinigtem Drahte Löschwirkung bestand, unterhalb dessen bei beiden jedoch nicht mehr.

Bei den beschriebenen Versuchen wurden Zählrohre von den verschiedensten Dimensionen untersucht, die Zylinderoberfläche der Kathode (Messing) variierte zwischen 4 und 50 cm^2. Die Empfindlichkeit der Zählrohre wurde nur oberflächlich bestimmt, sie stimmte ungefähr mit der von Geiger und Müller angegebenen überein. So wurden z. B. mit dem Zählrohr mit 4 cm^2 Oberfläche bei Anwesenheit von ungefähr 0,6 mg *Ra* in 1 m Entfernung 30 bis 40 Stöße pro Minute und cm^2 gezählt. Die Zahl der spontanen Stöße betrug etwa $7\ \mathrm{min} \cdot cm^2$. Die Empfindlichkeit war natürlich bei blankem Drahte die gleiche wie bei verunreinigtem Drahte.

Somit scheint nach diesen Versuchen die Oberflächenbeschaffenheit des Anodendrahtes auf das Bestehen der Löschwirkung und damit auf die Wirkungsweise des Elektronenzählrohres keine oder nur untergeordnete Bedeutung zu haben. Irgendwelche Anhaltspunkte für die Ursache der Diskrepanz zwischen diesem Ergebnis und den Angaben von Geiger und Müller konnten bisher nicht gefunden werden.

Literaturangaben.

1) H. Geiger u. W. Müller, Physik. Zeitschr. **29**, 839, 1928.
2) V. F. Heß u. R. W. Lawson, Wien. Ber. 125, 285, 585, 1916.
3) H. Geiger u. E. Rutherford, Phil. Mag. **24**, 618, 1912.
4) O. v. Baeyer u. Kutzner, Zeitschr. f. Phys. **21**, 46, 1924.
5) H. Kniepkamp, Zeitschr. f. Phys. **40**, 12, 1926.

Berlin, Inst. f. Phys. d. Landw. Hochschule.

(Eingegangen 15. Februar 1929.)

Über die Hartmannsche Beziehung zur Eichung von Spektralapparaten.

Von Fr. Hoffmann.

Für die Eichung von Teilungen, die im wesentlichen von der Dispersion eines prismatischen Spektrums abhängen, hat J. Hartmann (1898)[1]) auf Grund seiner Dispersionsformel folgende Beziehung aufgestellt.

$$p = p_0 + \frac{C}{(\lambda - \lambda_0)^\alpha}, \qquad (1)$$

worin p den Teilstrich bei der Wellenlänge λ (in μ) bedeutet und λ_0 und α Konstanten sind von etwa folgenden Beträgen:

$$\lambda_0 = 0{,}2000, \quad \alpha = 1,$$

während p_0 und C von der Art der Teilung abhängen.

Macht man die einfachste, meist ausreichende Annahme, daß $\alpha = 1$ ist, so lassen sich die übrigen 3 Konstanten p_0, λ_0, C aus 3 Beobachtungen bestimmen nach der Gleichung

$$p \cdot \lambda = a + p_0 \lambda + \lambda_0 p, \text{ wobei } a = C - p_0 \lambda_0 \qquad (2)$$

ist.

Bei der praktischen Eichung eines Spektralapparates wird man sich nun im allgemeinen nicht mit der gerade notwendigen Zahl von 3 Beobachtungen begnügen, sondern eine größere Anzahl von Messungen bei gut einstellbaren Spektrallinien machen, um daraus eine Tabelle für die Abhängigkeit der Wellenlängen von der Teilung p oder umgekehrt aufzustellen.

Zu diesem Zweck kann man unmittelbar die Gleichung (1) mit $\alpha = 1$, also

$$p = p_0 + \frac{C}{(\lambda - \lambda_0)}$$

verwenden, d. h. von der Tatsache Gebrauch machen, daß p in großer Annäherung eine lineare Funktion von $\frac{1}{\lambda - \lambda_0}$ ist. Die Durchführung der Rechnung erfordert nur eine Bestimmung der

1) J. Hartmann, Publ. Astrophys. Observ. Potsd. **12**, Anhang (Nr. 42), 1898.

Digitized by Google

einen Konstanten λ_0 aus 3 geeignet ausgewählten Beobachtungen und eine lineare Interpolation der p-Werte für die $\frac{1}{\lambda - \lambda_0}$-Werte. Bildet man dann die Differenzen $\Delta p = p - p'$, worin p die beobachteten, p' die linear interpolierten Werte sind, so erhält man Reste von meist nur geringer Größe, die sich leicht graphisch ausgleichen und als Korrektionen an den linear berechneten Werten anbringen lassen. Man erhält so eine Tabelle für die zu vorgegebenen λ-Werten gehörigen p-Werte der Teilung.

Oft stellt sich aber der Wunsch ein, umgekehrt λ als Funktion von p darzustellen, oder statt der Wellenlänge λ die Frequenz $\nu = \frac{1}{\lambda}$ als Variable einzuführen und dann p als Funktion von ν oder umgekehrt darzustellen. Allen diesen Fällen läßt sich die Rechenmethode ohne Schwierigkeit anpassen. Durch eine einfache Umformung ergeben sich nämlich aus der Hartmannschen Formel folgende 4 Gleichungen

$$\text{aus } p \cdot \lambda = a + b\lambda + cp: \quad \begin{cases} a = C - p_0 \lambda_0 \\ b = p_0 \\ c = \lambda_0 \end{cases} \quad (3a)$$

$$p \cdot (\lambda - c) = a + b\lambda \quad (3b)$$

$$\lambda \cdot (p - b) = a + cp$$

$$\text{und aus } p \cdot \nu = a' + b'\nu + c'p: \quad \begin{cases} a' = -p_0 \nu_0 \\ b' = p_0 - C\nu_0 \\ c' = \nu_0 \end{cases} \quad (4a)$$

$$p \cdot (\nu - c') = a' + b'\nu \quad (4b)$$

$$\nu \cdot (p - b') = a' + c'p$$

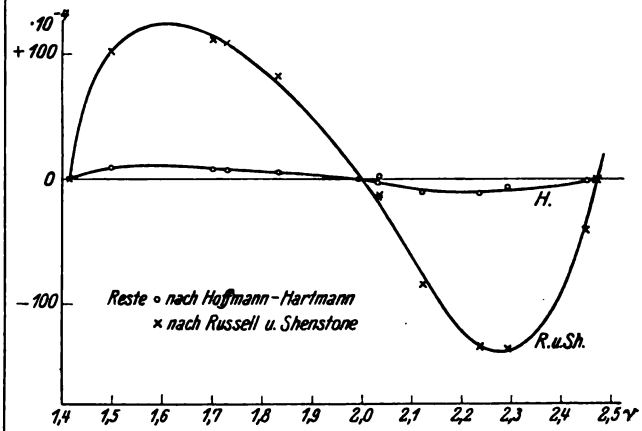
Diesen vier gleichartig gebauten Formeln ist gemeinsam, daß ein Produkt, das beide Variable enthält, eine lineare Funktion der einen Variablen ist. Die praktische Rechenmethode läuft also darauf hinaus, daß man nach Bestimmung der Konstanten (es genügen c, b, c' oder b') die linksseitigen Produkte bildet und sie linear für vorgegebene Zwischenwerte von p, λ oder ν interpoliert. Die Reste ergeben wieder die Korrektionen an den linear berechneten Werten. Da die Formeln nur Umformungen der ursprünglichen Hartmannschen Gleichung sind, so sind auch die Reste, wenn man sie in gleichem Maße (etwa als $\Delta\nu$) ausdrückt, in allen vier Fällen gleich groß.

Die neuen Formeln haben nicht nur den Vorteil, sich der Wahl der unabhängigen und abhängigen Variablen aufs leichteste anzupassen, sondern sie gestatten auch eine etwas einfachere Rechnung. Die tabellenmäßige Bildung der Quotienten $\frac{1}{\lambda - \lambda_0}$ ist auch mit der Rechenmaschine sicher etwas zeitraubender als die Multiplikation der linksseitigen Faktoren miteinander.

Neuerdings haben nun Russell und Shenstone (1928)[1]) eine verkürzte Methode der Berechnung angegeben, bei welcher der Umstand benutzt wird, daß nahezu

$$\nu = \nu_0 + ap + bp^2$$

ist. Sie berechnen also die Konstanten der quadratischen Gleichung und stellen ν als Funktion der p dar, wobei das quadratische Glied klein genug ist, um mit dem Rechenschieber berechnet zu werden. Der rechnerische Vorteil liegt auf der Hand, da die Zeile für Zeile auszuführenden Divisionen, wie sie die Hartmannsche Methode erfordert, fortfallen. Indessen ist doch die Leistungsfähigkeit der quadratischen Formel viel geringer. Um das zu zeigen, sei folgendes Zahlenbeispiel wiedergegeben, das der Eichung eines



Spektralphotometers nach König-Martens an 15 Punkten entnommen ist.

Es wurden gefunden bei			die Reste	
p	λ	ν	H	R. u. Sh.
8,614	0,4047	2,4712	$0 \cdot 10^{-4}$	$0 \cdot 10^{-4}$
15,441	0,4471	2,2364	$-12 \cdot 10^{-4}$	$-134 \cdot 10^{-4}$
21,018	0,5016	1,9937	$0 \cdot 10^{-4}$	$0 \cdot 10^{-4}$
25,819	0,5780	1,7301	$+7 \cdot 10^{-4}$	$+109 \cdot 10^{-4}$
30,331	0,7065	1,4154	$0 \cdot 10^{-4}$	$0 \cdot 10^{-4}$

Die Reste sind in beiden Fällen ähnlich verteilt, nur sind die Beträge bei der Rechnung nach Russell und Shenstone mehr als zehnmal so groß wie bei der Rechnung nach Hartmann (s. Kurvenblatt). Unter diesen Umständen fragt es sich doch, ob der Mehraufwand der Rechenarbeit nicht mehr als aufgewogen wird durch die sehr viel größere Genauigkeit des Ergebnisses. Der weitere von Russell und Shenstone für ihre Formel in Anspruch genommene Vorteil, daß sie nämlich unmittelbar die Auswertung in Frequenzen statt in Wellenlängen erlaubt, ist nach den oben mitgeteilten Formeln nicht mehr stichhaltig.

(Eingegangen 15. Februar 1929.)

1) H. N. Russell und A. G. Shenstone, Journ. Opt. Soc. Amer. **16**, 298—300, 1928.

Digitized by Google

Über Phosphoreszenz und photochemische Wirkung einiger mit ultra-violettem Licht bestrahlter organischer und anorganischer Substanzen.

Von F. Kirchhof.

Es wurde die Beobachtung gemacht, daß dem Licht einer Hg-Dampflampe längere Zeit ausgesetzt gewesene organische Substanzen, bei welchen Phosphoreszenzerscheinungen bekanntlich noch wenig bekannt sind, solche in erheblichem Maße und mit relativ langer Nachleuchtdauer aufweisen. Auch eine deutliche Wirkung derart belichteter Substanzen auf die photographische Platte wurde beobachtet. Des weiteren konnte gezeigt werden, daß gewisse andere Substanzen, welche nach der Ultraviolettlicht-Bestrahlung keine sichtbare Phosphoreszenz aufwiesen, eine deutliche Wirkung auf die photographische Platte ausüben, auch noch längere Zeit nach dem Aufhören der U. V. - Bestrahlung.

Es wurde bereits vor längerer Zeit die rein gefühlsmäßige Beobachtung gemacht, daß intensiv mit U. V.-Licht bestrahlte Substanzen, z. B. gewisse Papiersorten, unmittelbar nach dem Abstellen der Lichtquelle außer der Wärmestrahlung noch eine andere, quasi dunkle U. V.-Strahlung von deutlicher Wirkung auf empfindliche Teile der Haut ausstrahlen.

Ein u. v.-belichtetes (schwach grünliches) Papier wurde unmittelbar nach dem Abstellen der Lichtquelle direkt auf die photographische Platte (orthochromatische Analo-Flavin, Hauff) unter Zwischenschaltung einer sternförmig ausgeschnittenen Aluminiumfolie 16 Stunden in der verschlossenen Kassette einwirken lassen. Das Ergebnis dieser Einwirkung nach Entwicklung der Platte (Karbonal 1 : 30) und darauf folgender Quecksilberverstärkung, zeigt Fig. 1. Man sieht (auf dem negativ) deutliche Schwärzung der direkt mit dem Papier in Berührung gestandenen Teile der Platte. Ein gleichermaßen belichtetes schwarzes photographisches Papier zeigte bei gleichlanger Einwirkung auf eine analoge Platte nicht die geringste Schwärzung. Sichtbare Phosphoreszenz unmittelbar nach dem Ausschalten der U. V.-Lichtquelle konnte bei dem die geschilderte photochemische Wirkung zeigenden Papier nicht beobachtet werden.

Es lag daher die Vermutung nahe, daß einer der Aschenbestandteile des Papieres möglicherweise die Ursache für die photochemische Wirkung bilden könnte, dessen sichtbare Phosphoreszenzwirkung zufolge der feinen Verteilung dieser Bestandteile für das Auge verloren ging. Das Papier wurde daher verascht und die Asche näher untersucht. Sie erwies sich zum größten Teil als Al_2O_3, welches zum Teil direkt in verdünnten *HCl*, zum Teil erst nach dem Aufschließen mit $NaKCO_3$ darin löslich war. Im *HCl*-löslichen Anteil fanden sich noch die Ionen des *Ca* und Spuren von *Fe*. Andere Schwermetalle, insbesondere *Mn* oder *Zn* konnten nicht nachgewiesen werden. Das anorganische Füllmittel des Papieres scheint demnach vorwiegend aus Kaolin bestanden zu haben. Ein Teil der Papierasche wurde mit etwas arabischen Gummi angerührt und in Form einer charakteristischen Figur auf ein Stück des ursprünglichen Papieres gestrichen, getrocknet und hierauf nach dem Belichten mit U. V.-Licht auf Phosphoreszenz geprüft. Die Aschenfigur ergab eine deutliche, grauviolette Phosphoreszenz von etwa 5 Sek. Nachleuchtdauer. Wurde nun dieses längere Zeit mit Hg-Dampflicht belichtete Blatt gleichzeitig mit einem des gleichen unbelichteten Papieres wieder etwa 5 Sek. nach dem Aufhören der Belichtung auf die photographische Platte in der Kassette gebracht und wieder 16 Stunden einwirken lassen, so war nach der Entwicklung und Verstärkung wie in Fig. 1, im Negativ die Aschenfigur von der gleichen Helligkeit wie die Stelle, welche mit dem unbelichteten Papier in Berührung war, während die mit bestrahltem Papier in Kontakt gewesenen Plattenstellen wieder deutliche Schwärzung zeigten. Die Ursache der photochemischen Wirkung des bestrahlten Papieres kann demnach nicht auf die Phosphoreszenzstrahlung der Aschenbestandteile desselben zurückgeführt werden, sondern muß anderer Art sein. Es ergab sich noch, daß die photochemische Wirkung des bestrahlten Papieres auch noch durch ein Blatt des gleichen, aber unbelichteten Papieres hindurch nachzuweisen war. Die Schwärzung war in diesem Falle etwa ein Viertel der in Fig. 1 erzielten, unter sonst gleichen Bedingungen. Dies zeigt auch, daß eine rein chemische Wirkung (etwa Reduktion) als Ursache der Schwärzung nicht in Frage kommt.

Es wurde nun nach anderen organischen und anorganischen Substanzen gesucht, welche nach der U. V.-Lichtbestrahlung Phosphoreszenz oder photochemische Wirkung auf die Platte zeigten. So wurden besonders einige Substanzen daraufhin geprüft, welche im „Filter-U. V." der Analysen-Quarzlampe Heraeus, Hanau, starke Fluoreszenz zeigten. Die nachstehende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der bei diesen Versuchen gewonnenen Ergebnisse.

Die Wirkung des u. v.-belichteten Fluorens auf eine photographische Platte der gleichen Qualität wie der zur Aufnahme Fig. 1 verwendeten unmittelbar nach dem Abstellen der Lichtquelle zeigt Fig. 2.

Die mit *Al*-Folie oder Glas während der Belichtung abgeschirmten Stellen zeigen keine Ein-

Digitized by Google

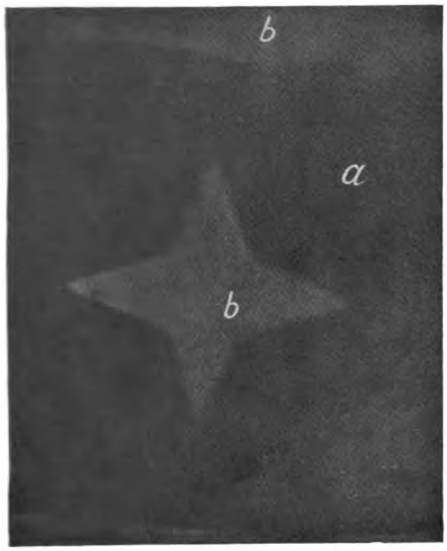


Fig. 1. Wirkung von u.v.-belichtetem Papier auf die photographische Platte; 16 Stunden exponiert. a) *Al*-Folie zwischen Papier und Platte während der Exposition. b) U.V.-Licht ausgesetzt gewesene Teile des Papieres.

Fig. 2. Wirkung von u. v.-belichteten Fluoren auf die photographische Platte. a) durch *Al*-Folie, b) belichteter Teil, c) durch Glas während der Belichtung abgeschirmte Teile.

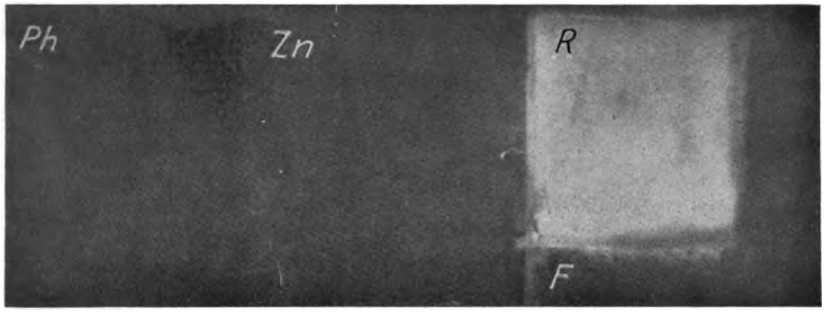


Fig. 3. Wirkung von u. v.-belichteten organischen und anorganischen Substanzen auf die photographische Platte. Expositionsbeginn etwa 10 Sek. nach dem Aufhören der U.V.-Beleuchtung. *Ph* = Phenyl-β-Naphthol. *Zn* = *Zn*-Salz einer organischen Sulfosäure, *F* = Fluoren, *R* = Röntgenschirm ($BaPtCy_4$).

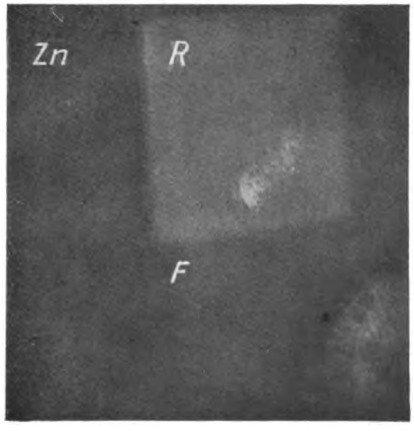


Fig. 4. Wirkung eines u. v.-belichteten Röntgenschirms (*R*) auf die photographische Platte, 24 Stunden nach dem Aufhören der U.V.-Bestrahlung. Exposition der Platte 24 Stunden.

Digitized by Google

Digitized by Google

Substanz (chem. rein, kristall.)	Luminiszenzfarbe im Filter-U.V. der Analysen-Qu.L.	Phosphoreszenzfarbe nach der Belichtung mit U.V.-Licht	Sichtbare Nachleuchtdauer in Sekunden	Wirkung d. mit U.V. belichteten photographischen Platte
Fluoren	intens. hellviolett	bläulich	10—15 [1])	deutlich [2])
Phenyl-β-Naphthol .	intens. dunkelviolett	grünlich	5—8 [1])	kaum [2])
Benzoin	gelblich	gelblich	3—5 [1])	—
Zn-Salz von organ. Sulfosäure	intens. hellgrün	keine	unter 2	deutlich [3])
$BaPtCy_4$ (Röntgenschirm)	gelbgrün	keine	unter 2	sehr stark [3])
Asche des photoakt. Papieres	bläulich-violett	grauviolett	5	keine
Borsäure	violett	grünlich	6	keine
Kalzium-hypophosphit . . .	violett	blaßgelblich	3	—

wirkung auf die Platte. Fig. 3 zeigt die Wirkung der gleichzeitig und gleich lange bestrahlten Substanzen (von links nach rechts): Fluoren und links oben das (im Positiv) helle Quadrat an der Stelle, wo der Röntgenschirm die Platte berührte; in der Mitte den schwach hellen Streifen, der vom *Zn*-Salz der organischen Sulfosäure herrührt und rechts den wirkungslosen Streifen, dem Phenyl-β-Naphthol entsprechend. Die Einwirkung auf die Platte begann etwa 10 Sek. nach dem Abstellen der Bestrahlungsquelle und dauerte 16 Stunden. Am intensivsten ist hier die Wirkung des keine sichtbare Phosphoreszenz zeigenden Barium-Platinzyanürs (Röntgenschirm), weitaus schwächer, aber immerhin noch deutlich erkennbar die photochemische Wirkung des organischen Zinksalzes. Die Phosphoreszenzwirkung des Fluorens (vgl. Fig. 2) kommt zufolge der erst etwa 10 Sek. nach dem Abstellen der Lichtquelle erfolgten Exposition hier nicht mehr zur Geltung.

Es wurde schließlich noch ein Versuch zur Feststellung der Dauer der photochemischen Nachwirkung der U. V.-Lichtstrahlung mit dem Barium-Platinzyanür angestellt, dessen Ergebnis in Fig. 4 gezeigt wird. Die Einwirkung auf die Platte erfolgte bei diesem Versuch 24 Stunden nach der letzten U. V.-Bestrahlung des Schirmes, nachdem sich derselbe während dieser Zeit vollständig im Dunkeln befunden hatte. Die Exposition dauerte, da mit einer nur sehr schwachen Wirkung gerechnet wurde, 24 Stunden. Wie man aus Fig. 4 ersieht, ist die Wirkung, obwohl sie etwa nur ein Zehntel derjenigen in Fig. 3 ist, noch immer als sehr deutlich zu bezeichnen. Die photochemische Nachwirkung des u. v.-bestrahlten Barium-Platinzyanürs ist demnach nach 24 Stunden etwa erst auf ein Zehntel derjenigen nach dem Aufhören der Einstrahlung abgeklungen.

Von Interesse dürfte noch die Feststellung sein, daß ein analoger Intensitätsunterschied zwischen dem Röntgenschirm und dem organischen Zinksalz wie in Fig. 3 auch bei Bestrahlung dieser Substanzen mit Röntgenlicht bei 70 KV Belastung zu beobachten war.

Bei den im vorstehenden geschilderten Erscheinungen handelt es sich demnach um zwei deutlich voneinander verschiedene Komplexe: um sichtbare Phosphoreszenz und deren (kurzdauernde) photochemische Nachwirkung (Fluoren) bzw. um eine unsichtbare (u. v. ?) Strahlung von relativ langer photochemischer Dauer ($BaPtCy_4$).

(Eingegangen 3. Dezember 1928.)

1) Je nach der Intensität der vorhergehenden Belichtung.

2) Sofort nach dem Aussetzen der U. V.-Bestrahlung.

3) Bei längerer Einwirkung auf die Platte, auch noch längere Zeit nach dem Aufhören der ursprünglichen Bestrahlung.

BESPRECHUNGEN.

Smith, D. M., Visual Lines for Spectrum Analysis. Dmi 8°. 34 S. London, Adam Hilger Ltd. 1928.

Das Büchlein ist dazu bestimmt, die Verwendung der qualitativen Spektralanalyse zur Erkennung geringer Spuren von Verunreinigungen zu erleichtern. Nach einer Besprechung der Benutzung des Kohlebogens und einer Zusammenstellung der für die spektralanalytischen Untersuchungen notwendigen Instrumente werden die für die einzelnen Elemente geeigneten Wellenlängen zusammengestellt. An bestimmten Beispielen wird die Anwendung des Nachweises von Spuren metallischer Verunreinigung in anorganischen Niederschlägen gezeigt. Ein besonderer Abschnitt behandelt die spektralanalytische Untersuchung von Glas.

Trotz der Kürze enthält das Büchlein alles für den oben beschriebenen Zweck notwendige und wird dadurch gerade dem, der sich nicht eingehend mit Spektroskopie befaßt, ein besonders wertvoller Führer sein. K. W. Meißner.

Digitized by Google

Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1929.

Technische Hochschule Aachen. **Starke:** Experimentalphysik II, 4; Übungen im physikalischen Laboratorium, 4 und 2; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl. — **Seitz:** Theorie der Wechselströme, 2, Experimentalphysik, enzyklopädischer Kursus, 2; Übungen im physikalischen Praktikum, 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Polis:** Klimatologie, 2; Aerologie, 1; Ausgewählte Kapitel der Meteorologie für Studierende des Wasserbaufaches, 1; Meteorologische Technik, 1, Übungen, 2—4. — **Kirschbaum:** Photographie, 1, Übungen, 4; Ergänzungen zur Experimentalphysik, 1.

Universität Basel. **Hagenbach:** Experimentalphysik I, 6; Physikalisches Praktikum für Vorgerücktere, halb- und ganztägig, für Anfänger (mit Veillon), 8, für Mediziner und Ärzte, 2; Demonstrationsexperimente mit Übungen, 2; Physikalisches Kolloquium, 14tägig, 2 g. — **Matthies:** Mechanik deformierbarer Medien, 3, Übungen, 1; Theorie der elektromagnetischen Felder, 4, Übungen, 1; Mathematisch-physikalisches Seminar: Behandlung elementarer Aufgaben der Physik, 1. — **Veillon:** Radioaktivität und Atombau, 1. — **Zickendraht:** Theorie und Praxis der Elektronenröhre, 1, Praktikum, 2; Einführung in die Farbenlehre, 1. — **Zehnder:** Physik des Weltaufbaues, 1 g; Maschinenkunde für Chemiker II, 1. — **Bürki:** Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Photographie und Kinematographie, 2; Photographisch-chemisches Praktikum, für Anfänger, 3, für Vorgerückte, 3. — **Wehrli:** Gasentladungen und Elektrolyte, 2. —

Universität Berlin. **Nernst:** Experimentalphysik: Mechanik, Wärme, Akustik, 5; Physikalisches Kolloquium (mit v. Laue), 2 g; Physikalische Forschungsarbeiten (mit Wehnelt, Pringsheim, Hettner, Czerny und Skaupy), tägl. — **Schrödinger:** Elektronentheorie, 4; Theoretisch-physikalische Übungen, 1 g; Physikalisches Proseminar (mit Pringsheim und Hettner), 1½. — **v. Laue:** Theoretische Optik, 4; Mathematisch-physikalische Übungen, 1 g. — **Hettner:** Allgemeine Mechanik, 4. — **Paschen:** Das Licht als Wellenbewegung, 2. — **Pringsheim:** Lumineszenzstrahlung, mit Vorführung von Versuchen, 2; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, 8. — **Henning:** Thermodynamik für Fortgeschrittene, 2. — **Simon:** Erzeugung und Messung tiefer Temperaturen, 1. — **Ladenburg:** Experimentelle Grundlagen der Quantentheorie, 1. — **Reichenheim:** Positive Strahlen der Gasentladung, 1. — **Becker:** Grundzüge der Elektronentheorie, 2. — **Czerny:** Schwingungsvorgänge in der Mechanik und Elektrizität, 1. — **Bothe:** Wahrscheinlichkeitsprobleme in der Physik: Radioaktiver Zerfall, Brownsche Bewegung u. a., 1. — **Kallmann:** Einführung in die moderne Atomphysik mit seminaristischen Übungen (mit London), 3. — **Weissenberg:** Molekulartheorie der Festkörper, 1. — **Schüler:** Über die experimentelle Bestimmung von Konstanten aus der Atomphysik, 1. — **Trendelenburg:** Ausgewählte Kapitel der neueren Akustik, 1. — **Kiebitz:** Physikalische Grundbegriffe der Elektrotechnik, 1. — **Skaupy:** Die technischen Anwendungen der elektrischen Entladungen, mit Vorführungen, 1. — **Reichenbach:** Naturphilosophie, 2; Naturphilosophisches Seminar, 2 g. — **Gehrcke:** Einführung in die höhere Mathematik: Elemente der Differential- und Integralrechnung, unter besonderer Berücksichtigung der Anwendung in den Naturwissenschaften, 2. — **Byk:** Vektoren und ihre Anwendung in der Physik, 2. — Frl. **Lise Meitner:** Physikalisch-radioaktive Untersuchungen, tägl. — **Szilard:** Besprechung neuerer theoretisch-physikalischer Arbeiten (mit Kallmann), 1½ g. — **Wehnelt:** Physikalisches Anfängerpraktikum, 7, Ergänzungen, nach Vereinbarung g; Physikalisches Praktikum für Pharmazeuten, 3; Praktikum zur Erlangung von Handfertigkeit für das naturwissenschaftliche Arbeiten, 3. — **Blasius:** Praktische Übungen für Fortgeschrittene, 7. — **v. Ficker:** Thermodynamik der Atmosphäre, 2; Anleitung zu meteorologisch-klimatologischen Arbeiten (mit Knoch), tägl. g. — **Hergesell:** Strömungsforschungen in der Atmosphäre, 1 g. — **Kähler:** Sonnen- und Himmelsstrahlung, 1. — **Robitzsch:** Probleme der Aerologie II, 1. — **Less:** Allgemeine Klima- und Wetterkunde, 1; Landwirtschaftliche Klimakunde, 1. — **Marcuse:** Luftfahrt in allgemeiner Darstellung, mit Lichtbildern, 1½. — **Knoch:** Klimaprobleme der gemäßigten und polaren Zonen, 1. — **Bartels:** Erdmagnetismus und Polarlicht, 1. —

Technische Hochschule Berlin. **Hertz:** Experimentalphysik, 4; Physikalische Übungen für Fortgeschrittene, 8; Anleitung zum selbständigen physikalischen Arbeiten, tägl.; Kolloquium über neuere Probleme aus den Gebieten der Physik und Chemie (mit Becker und Volmer), 2. — **Westphal:** Physikalische Übungen für Anfänger, 4. — **Becker:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 3, Übungen, 2; Elektronentheorie, Übungen, 2. — **Cranz:** Kolloquium über Probleme der technischen Physik (mit Angenheister, Becker, Engl, Gehlhoff, Hertz, Kock, Korn, Leithäuser, Pirani, Seegert, Schachenmeier, Schulz, Volmer, Weidert) 14tägig, 1½ g; Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik, 1¾, Übungen, 4. — **Schachenmeier:** Ausgewählte Probleme aus der theoretischen Physik, 1. — **Wigner:** Atombau und Quantentheorie II, 2. — **Angenheister:** Einführung in die Geophysik II, 2; Geophysikalisches Praktikum, nach Vereinbarung. — **Kassner:** Verteilung der Niederschläge auf der Erde nach Ursache, Menge und Häufigkeit, 1; Einführung in die Klimakunde, 1. — **Korn:** Widerstand, Kapazität und Selbstinduktion, 1; Potentialtheorie, 4. — **Luyken:** Erdmagnetismus, nach Vereinbarung. — **Engl:** Akustische Eigenschaften geschlossener Räume, 1; Physik der Vakuumtechnik, 1; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Pirani:** Einführung in die theoretische Behandlung chemischer und physikalischer Probleme, mit besonderer Berücksichtigung graphischer Methoden I, 2, Übungen, 1. — **Gehlhoff:** Photometrie, 1. — **Weidert:** Geometrische Optik, 2; Seminar für Optisches Rechnen, 2; Optische Instrumentenkunde, 3; Übungen im Gebrauch optischer Instrumente, 3. — **Schulz:** Polarisationsapparate und Refraktometer, 1. — **Seegert:** Handfernrohre und bildaufrichtende Prismensysteme, 1; Entwicklung, Methoden und Ergebnisse der modernen Spektroskopie, 1. — **Herrmann:** Radioaktivität, 1; Ergebnisse der Kristallstrukturforschung, 2; Röntgen-Kristalluntersuchungen, tägl. — **Gehrts:** Elektronenemission glühender Körper I: Thermodynamisch-statistische Grundlagen, 1. — **Cassel:** Adsorptionskatalyse, 2. —

Digitized by Google

Universität Bern. **Greinacher:** Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Optik, 5, Ergänzungen, 1; Physikalische Optik, 1; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Vorgerücktere, 3 halbe Tage; Physikalisches Vollpraktikum, tägl. — **Gruner:** Mechanik, 4; Vektoranalysis und Potentialtheorie, 2; Quantentheorie, 3; Seminar für theoretische Physik, 2. — **Koestler:** Anwendung der Mathematik auf Biologie, 1—2; Theorie der elektrischen Wechselströme, 1—2; Statik: Theorie der statisch unbestimmten Systeme, 1—2. —

Universität Bonn. **Konen:** Experimentelle Elektrizitätslehre, 3; Experimentelle Optik, 2, Übungen, 1; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 12, für Fortgeschrittene, tägl.; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, 1½ Tag; Physikalisches Kolloquium (mit Pflüger, Grebe und Mecke), 2 *g*. — **Pflüger:** Theorie des Lichtes, 4, Übungen, 1. — **Grebe:** Interferenz und Beugung des Lichtes, 2; Physik der Röntgenstrahlen, 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten aus der Physik der Röntgenstrahlen, tägl. — **Hopmann:** Die Bearbeitung physikalischer und astronomischer Messungen, 2. — **Mecke:** Einführung in das Physikalische Praktikum, 1; Atomphysik, Radioaktivität, 2; Ausgewählte Kapitel der Spektroskopie, 1. — **Dannemann:** Übersicht über die Geschichte der Physik und die Entwicklung der chemischen Theorien, 1. —

Technische Hochschule Braunschweig. **Diesselhorst:** Experimentalphysik II: Experimentelle Dynamik und Hydrodynamik, 2, III: Wärme, Mol.-Phys., Optik, 2; Ausgewählte Abschnitte aus der theoretischen Physik, 1; Vektorrechnung, mit Anwendungen, insbesondere aus der Mechanik, 2; Physikalisches Praktikum I, II; Physikalisches Kolloquium, 14tägig, 2 *g*. — **Bergwitz:** Radioaktivität mit Anwendungen, mit Versuchen, 2; Physik der Röntgenstrahlen, 1; Elektronisch-radiologisches Praktikum, 1 Nachmittag. —

Universität Breslau. **Schaefer:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 5; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Senftleben und Bergmann), 3 oder 6, für Mediziner, Pharmazeuten und Landwirte (mit Senftleben und Bergmann), 3, für Fortgeschrittene (mit Steubing, Senftleben und Bergmann), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Reiche, Steubing und Waetzmann), 2 *g*. — **Reiche:** Allgemeine Mechanik, 5, Übungen, 1 *g*; Seminar über Quantenmechanik, 1 *g*. — **Steubing:** Einführung in die Photographie, 1 *g*; Apparate und Methoden der Spektroskopie, 1; Geschichte der Physik, 1; Photographische Übungen für Anfänger, 3. — **Jüttner:** Vektoranalysis und ihre Anwendung in der theoretischen Physik, 2. — **Senftleben:** Elektrische Entladungen in Gasen: Kathoden-Kanal-Röntgenstrahlen, mit Demonstrationen, 2. — **Bergmann:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4; Hochfrequenzpraktikum, 2. —

Technische Hochschule Breslau. **Waetzmann:** Experimentalphysik II, 4; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3; Physikalisches Zwischenpraktikum, 6; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Schaefer), 2. — **N. N.:** Aerostatik, nach Vereinbarung; Die Entwicklung der Luftfahrt, nach Vereinbarung. —

Deutsche Technische Hochschule Brünn. **Lohr:** Allgemeine und technische Physik: Geometrische Optik, Wärmelehre, Akustik, 3½; Physikalisches Praktikum, 3 und 2; Geometrische Optik, 2. —

Bergakademie Clausthal. **Valentiner:** Experimentalphysik II: Wärme und Optik, 5; Physikalisches Praktikum, 3; Physik im Bergbau, 1; Kolloquium, 2 *g*; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig. — **Rössiger:** Geophysikalische Geländeübungen, 2. —

Technische Hochschule Danzig. **Buchwald:** Experimentalphysik II, 4, Ergänzungen, mit Demonstrationen, 1; Kleines physikalisches Praktikum (mit Wolf), 3¾; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene I (mit Bartels), nach Vereinbarung, II, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Bartels), 1 *g*. — **Bartels:** Thermodynamik und kinetische Gastheorie, 4, Übungen, 2 *g*. — **Kalähne:** Einführung in die Radio- und Elektrophysik, zugleich Einführung in das Radiopraktikum, 1; Photographie und Reproduktionsverfahren, 1; Allgemeine Schwingungstheorie mit Demonstrationen, 2; Übungen in Photographie und Reproduktionsverfahren I, für Anfänger, 3, für Fortgeschrittene, tägl.; Großes radio- und photophysikalisches Praktikum, tägl.; Radio-Praktikum I und II, 4. — **Koschmieder:** Wetterkunde, 2, Übungen, 2; Meteorologisches Kolloquium, 2 *g*. — **Wolf:** Demonstrationspraktikum (mit Buchwald), 8; Praktisches Rechnen in Naturwissenschaft und Technik, 1 *g*; Ausgewählte Kapitel aus der Radioaktivität, 1. —

Technische Hochschule Darmstadt. **Rau:** Experimentalphysik unter besonderer Berücksichtigung der technischen Anwendungen: Elektrostatik, Elektromagnetismus, Strahlungserscheinungen, Atomphysik, 5; Physikalische Übungen, 3 Nachmittage, für Fortgeschrittene, 4 halbe Tage; Ausgewählte Kapitel aus der Physik, 1; Selbständige Arbeiten aus dem Gebiete der Physik, nach Vereinbarung; Physikalisches Kolloquium, 1 *g*. — **Zeissig:** Experimentalphysik: Mechanik der festen, flüssigen und gasförmigen Körper, Wärme, Akustik, 3; Physikalische Meßkunde und Apparatebau, 2; Kolloquium in technischer Physik (mit Reutlinger), 1; Arbeiten aus der technischen Physik, nach Vereinbarung. — **Wagenbach:** Hydraulik, 2, Übungen, 2. — **Prager:** Himmelsmechanik, 2; Ausgewählte Kapitel aus der theoretischen Mechanik, 1. — **Baerwald:** Theorie der Wärme II, 3. — **Knipping:** Physikalisches Seminar für Fortgeschrittene (mit Baerwald), 2 *g*; Röntgenstrahlen, Ausgewählte Kapitel, 1; Röntgenpraktikum für Fortgeschrittene, 3. — **Georgii:** Spezielle Klimatologie, 1; Allgemeine Meteorologie, 2; Ausgewählte Kapitel aus der Physik der freien Atmosphäre, 1; Theoretische Meteorologie, 1; Meteorologisch-flugwissenschaftliches Kolloquium, 2; Meteorologisch-aerologisches Praktikum, Meßflüge, 3; Wetterkundliche Übungen, 1; Allgemeine Flugmeteorologie, 2; Wetter und Wettervorhersage, 2. — **Limmer:** Photographische Übungen A, für Anfänger, 3, für Fortgeschrittene, 6, B für Anfänger und Fortgeschrittene, 3; Photographische Chemie und Chemikalienkunde, 1; Ausgewählte Kapitel aus dem Gesamtgebiete des Lichtbildwesens, 2; Photographische Ausflüge, 3; Einführung in die Kinematographie, mit Übungen, 1; Anwendungsgebiete der Hanauer Analysen-Quarzlampe, mit Übungen, 1. —

Digitized by Google

Technische Hochschule Dresden. **Dember:** Experimentalphysik II: Elektrizität und Magnetismus, Gasentladungen, Kathoden- und Röntgenstrahlen, 5; Physikalisches Praktikum I, 3 und 6, II, einschließlich Laboratoriumstechnik, 9; Praktikum für größere physikalische Arbeiten, 20; Physikalisches Seminar, 14tägig, 1 *g*. — **Toepler:** Mechanik, speziell Schwingungen, 2, Übungen, 14tägig, 1; Ausgewählte Abschnitte aus der theoretischen Physik, 2; Hochspannungspraktikum, ausgewählte Aufgaben für Fortgeschrittene, 6; Größere physikalische Arbeiten, ganztägig; Kolloquium über Strahlenforschung (mit Wiedmann und Saupe), 1 *g*. — **Wiedmann:** Radioaktivität und Isotopenlehre, 1; Röntgentechnische und spektroskopische Übungen, 3; Selbständige Arbeiten, ganztägig. — **Alt:** Dynamische Meteorologie, 1. — **Goldberg:** Kinematographie, 1 *g*. — **Klughardt:** Optische Instrumentenkunde: Mikroskope, Fernrohre, Spektralapparate, 2; Die photographischen Objektive, 1. — **Luther:** Photochemie, 2; Photographisches Praktikum für Anfänger, 4 und 8, für Fortgeschrittene, 4 und 8; Selbständige Arbeiten, 2, 4, ganz- und halbtägig. — **Saupe:** Die biologische Wirkung der Röntgen- und Radiumstrahlen unter Berücksichtigung der Heilwirkungen, 1. — **Schmidt:** Seminar für mathematisch-naturwissenschaftliche Unterrichtslehre, 2 *g*; Didaktik der Himmelskunde mit Einführung in die Astrophysik II, 2 *g*; Geschichte des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichts II, 2. —

Universität Erlangen. **Gudden:** Anschauliche (Experimental-) Physik I, 5; Besprechung physikalischer Tagesfragen (mit Reiger, Rump und Kohl), 1 *g*; Übungen, 4, für Fortgeschrittene, 20; Übungen zu physikalischen Vorführungen, 5 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig. — **Reiger:** Theoretische Physik: Elektrizität, 4; Elektrotechnische Übungen (mit Kohl), 3; Wissenschaftliche Arbeiten, 40. — **Rump:** Physik der Röntgenstrahlen, 1 *g*; Übungen im Messen der Röntgenstrahlen, 2 *g*; Einführung in die Tiefenbehandlung mit Röntgenstrahlen, für Mediziner (mit Wintz), 1 *g*. — **Kohl:** Experimentalphysik V, 2. —

Universität Frankfurt/M. **Wachsmuth:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 5; Kristalloptik, 1 *g*; Repetitorium der Experimentalphysik II, 1; Physikalisches Kolloquium (mit Madelung und Meissner), 14tägig, 2 *g*; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, tägl., für Mediziner, 2; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten (mit Meissner), tägl. — **Meissner:** Höhere Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, 3, Übungen, 1 *g*; Experimentelle Strahlungslehre, 1; Die Weltkörper des Sonnensystems: Planeten und Kometen, 1 *g*; Astronomisches Praktikum, 4; Astrophysikalisches Praktikum, 4; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Astrophysik, tägl. — **Brendel:** Orts- und Zeitbestimmung: Sphärische Astronomie, 2. — **Madelung:** Optik, 4, Übungen, 1; Quantenmechanik, 2; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig. — **Mauz:** Schwingungen und Wellen in der Physik, 1. — **Seddig:** Photographisches Praktikum, 4 oder 8; Leitung selbständiger Arbeiten aus dem Gebiete der wissenschaftlichen Photographie, tägl.; Übungen zur optischen Projektion und Anstellen von Vorlesungsversuchen, 14tägig, 2. — **Déguisne:** Der elektrische Wechselstrom, 3; Die elektrische Wechselstrommaschine, 1 *g*; Kleines elektrotechnisches Praktikum, 6; Großes elektrotechnisches Praktikum, 6 halbe Tage; Wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig; Kolloquium über angewandte Physik (mit Dessauer), 1. — **Dessauer:** Einführung in die medizinische Physik II: Magnetismus, Elektrizitätslehre, 1½; Technische Anwendung der Röntgenstrahlen, 1; Struktur der Materie im Lichte der modernen Atomforschung, mit besonderer Berücksichtigung der medizinischen Anwendungen, 1; Kolloquium für medizinische Physik: Lektüre und Besprechung neuerer Arbeiten und Probleme, 2; Wissenschaftliche Arbeiten für Fortgeschrittene, tägl. — **Linke:** Atmosphärische Elektrizität, 2; Spezielle Klimatologie, 1; Meteorologisch-geophysikalisches Praktikum (mit Stüve), 2; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten, nach Vereinbarung, *g*. — **Gutenberg:** Geotektonische Hypothesen vom physikalischen Standpunkt, 1; Geophysikalische Übungen für Anfänger, 2. — **Stüve:** Statik und Thermodynamik der Atmosphäre, 2. — **N. N.:** Meteorologische Instrumente, 1. —

Bergakademie Freiberg. **Brion:** Elektrotechnik, 3; Elektrotechnisches Praktikum, 2; Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum, 2; Elektrotechnisches Kolloquium, nach Vereinbarung. — **Aeckerlein:** Praktikum zu Elektronik und Radioaktivität, 3. — **Papperitz:** Aktuelle Probleme der mathematischen Physik, 1. —

Universität Freiburg i. Br. **Mie:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 5; Quantenmechanik, 2; Physikalische Übungen, 6, für Fortgeschrittene (mit Kast), halbtägig; Kleines physikalisches Praktikum, 3; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, ganztägig; Physikalisches und physikalisch-chemisches Kolloquium (mit v. Hevesy), 2 *g*. — **Kast:** Experimentalphysik IIIb: Atomphysik, 3. — **Bühl:** Technische Physik: Wechselstrom, elektrische Schwingungen, 2. — **Koenigsberger:** Mathematische Physik: Elektrische, akustische, quantenmechanische Wellen, mit Übungen, 5; Anwendungen der Geophysik: Vorlesung und Praktikum, 3 *g*; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Cohn:** Das elektromagnetische Feld II, 3. — **Hammer:** Elektrizität in Gasen, 1. — **v. Hevesy:** Einführung in die Physikalische Chemie, 3; Physikalisch-chemische Übungen, halbtägig; Selbständige Arbeiten auf dem Gebiete der physikalischen Chemie; Kolloquium über neuere chemische Arbeiten für Vorgerücktere (mit Staudinger), 1 *g*. — **Böhm:** Die röntgenographischen Untersuchungsmethoden: Kristallstruktur und chemische Analyse, 2. —

Universität Freiburg (Schweiz). **Joye:** Experimentalphysik, 5, Ergänzungen, 2, Repetitorium, 1; Praktische physikalische Übungen, 2; Physikalisches Laboratorium für Anfänger, 12, für Fortgeschrittene und Untersuchungsarbeiten, tägl. außer Montag. — **Brasey:** Theoretische Einleitung zu den physikalischen Übungen, 1. —

Universität Gießen. **König:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 5; Physikalisches Großpraktikum: Leitung selbständiger physikalischer Arbeiten (mit Cermak), tägl.; Physikalisches Anfänger-Praktikum (mit Cermak), 6; Physikalisches Praktikum (mit Cermak), 3; Übungen in Demonstrationsversuchen und Behandlung einfacher theoretischer Hausaufgaben (mit Cermak), 14tägig, 2 *g*; Physikalisches Kol-

Digitized by Google

loqiuum (mit Cermak und Jaffé), 14tägig, 2. — **Jaffé:** Wärmetheorie, 4; Einführung in die allgemeine Relativitätstheorie, 1; Übungen zur theoretischen Physik, 1; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Cermak:** Höhere Experimentalphysik: Spektralanalyse, 1; Handfertigkeitspraktikum, 3. — **Uller:** Vektoranalysis, 1; Gleich- und Wechselstromtechnik II, 1; Einführung in die Geophysik, 1; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten, tägl. — **Lihotzky:** Projektionstechnik, 1. — **Fromme:** Niedere Geodäsie, mit praktischen Übungen, 7; Synoptische Meteorologie, 2. —

Universität Göttingen. Franck: Elektrizitätsleitung durch Gase, 1; Physikalisches Praktikum, 7 und 4; Physikalisches Seminar (mit Born), 2 *g*; Physikalisches Kolloquium (mit Born, Pohl und Reich), 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Born:** Thermodynamik, 5; Seminar über Struktur der Materie, nach Vereinbarung, *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, *g*. — **Pohl:** Experimentalphysik I: Mechanik, Schwingungslehre, Wärme, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Hertz:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4, Übungen, 1; Philosophische Voraussetzungen der Naturwissenschaften, nach Vereinbarung. — **Schuler:** Angewandte Schwingungslehre, 2. — **Cauer:** Theorie der Wechselstromschaltungen, 1. — **Frl. Sponer:** Radioaktivität, 1. — **Sommer:** Röntgenspektroskopie und Kernphysik, 1. — **Nordheim:** Einführung in die Wellenmechanik, 2. — **N. N.:** Einführung in die physikalische Statistik. — **Cario:** Physikalisches Proseminar (Ergänzung zum Praktikum) (mit Oldenberg), 2. — **Reich:** Angewandte Elektrizität II: Schwingungen und drahtlose Telegraphie, mit Experimenten, 2; Elektrophysikalisches Praktikum, 3; Seminar über angewandte Elektrizität, 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der angewandten Elektrizität, tägl. — **Prandtl:** Graphische und analytische Statik, 4, Übungen, 2; Festigkeitspraktikum, 3; Besprechung von Fragen der angewandten Mechanik, Hydrodynamik und Aerodynamik (mit Betz und Schuler), 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der angewandten Mechanik, tägl. — **Betz:** Rechenmethoden der Hydrodynamik, mit Übungen, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Aerodynamik, tägl. — **Angenheister:** Einführung in die Geophysik, 2 *g*; Meteorologie, 1 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. *g*. —

Universität Graz. Benndorf: Experimentalphysik: Schwingungsproblem in der Physik, 3; Physikalisches Rechnen, 2; Physikalische Übungen für Anfänger I (mit Rumpf), 6, II, 9; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. außer Sonnabend, *g*; Besprechung physikalischer Fragen (mit Radaković und Hess), 2 *g*. — **Hess:** Experimentalphysik II, 5; Physikalische Besprechungen, 1 *g*. — **Rumpf:** Einführung in die Elektrotechnik II, 2. — **Rosenberg:** Übungen in der Anstellung physikalischer Schulversuche, 3. — **Radaković:** Elektrizität, 5; Seminar für theoretische Physik, 2 *g*. — **Brell:** Einführung in die Wellenmechanik, 2. — **Hillebrand:** Wahrscheinlichkeits- und Ausgleichsrechnung, mit besonderer Berücksichtigung physikalischer Fragen, 5. —

Technische Hochschule Graz. Kohlrausch: Physik III: Elektrizität, 5; Physikalisches Praktikum, 6. —

Universität Greifswald. Krüger: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 4; Physikalisches Praktikum, 3; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl.; Besprechung neuerer physikalischer Arbeiten: Kolloquium (mit Seeliger), 1½. — **Seeliger:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 3, Übungen und Ergänzungen, 14tägig, 2; Seminar über Elektrostatik und Magnetostatik, 14tägig, 2; Anleitung zu selbständigen Untersuchungen, tägl. — **Reinkober:** Radioaktivität, 2; Einführung in das physikalische Praktikum: Maßeinheiten und Meßmethoden in Elektrizität und Optik, 2 *g*; Physikalisches Handfertigkeitspraktikum, 3. — **Mierdel:** Kinetische Theorie der Materie, 2. — **Backhaus:** Angewandte Elektrizitätslehre I: Gleichstrom, 2. —

Universität Halle. Hoffmann: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärmelehre, 4; Wechselstrom und elektrische Wellen, 2; Physikalisches Praktikum, 6, 3 und 2; Elektrotechnisches Praktikum, 6; Physikalisches Kolloquium (mit Smekal), 2 *g*; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten (mit Hanle), tägl. — **Smekal:** Elektrizität und Magnetismus, 4; Elektrizitätsleitung in Metallen, 1; Seminar für theoretische Physik, 2 *g*; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig. — **Hanle:** Physikalische Optik, 4; Physikalisches Proseminar, 14tägig, 2. —

Universität Hamburg. Koch: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Optik, 4; Physikalisches Praktikum (mit Goos, L. Müller und Minkowski), 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Lenz, Möller und Stern), 2 *g*. — **Lenz:** Thermodynamik, 3, Übungen, 1; Theoretisch-physikalisches Vortragsseminar (mit Stern und Jordan), 2 *g*. — **Gordon:** Maxwellsche Theorie, 2. — **Jordan:** Allgemeine Relativitätstheorie, 1. — **Minkowski:** Fragen aus dem Grenzgebiet zwischen Physik und Chemie, 2. — **Goos:** Wirkungsweise und Gebrauch des Mikroskops, 1. — **Estermann:** Physikalisches Proseminar (mit Jordan und Minkowski), 1½; Photographisches Praktikum, 2½. — **L. Müller:** Anleitung zur Ausführung von physikalischen Schulversuchen, 2. — **Jensen:** Himmelsphotometrie, 2. — **Stern:** Physikalische Chemie I, 2; Physikalisch-chemisches Praktikum (mit Estermann), 4 Wochen; Physikalisch-chemische Übungen (mit Estermann), 1 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen, tägl. — **Möller:** Elastizität und Festigkeit, mit Demonstrationen, 2, Übungen, 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten Fortgeschrittener, tägl.; Maschinenlehre mit Vorführungen, 1. — **Wigand:** Aerologie: Meteorologie der freien Atmosphäre, 2; Meteorologisches Praktikum, 4; Meteorologisches Vortragsseminar, 14tägig, 2; Aerophysikalische Forschungsarbeiten, halb- oder ganztägig. — **Kuhlbrodt:** Praktische Übungen zur Witterungskunde: Wetterdienst, 14tägig, 2. —

Technische Hochschule Hannover. Precht: Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum, 4; Arbeiten im physikalischen Laboratorium für Fortgeschrittene, ganz- und halbtägig; Physikalisches Kolloquium (mit Herweg), 2. — **Seilkopf:** Synoptische Meteorologie, 2. —

Digitized by Google

Herweg: Ausgewählte Kapitel aus der theoretischen Physik, 2, Übungen, 1; Drahtlose Telegraphie und Telephonie II, 2; Hochfrequenzpraktikum, 3; Arbeiten im Hochfrequenzlaboratorium für Fortgeschrittene, 6.

Universität Heidelberg. Lenard: Experimentalphysik: Optik, Elektrizität und Magnetismus, 4; Physikalisches Praktikum (mit Becker und Schmidt), 6; Physikalisches Seminar und theoretisch-physikalische Übungen (mit Becker), 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten im physikalischen und radiologischen Institut (mit Becker und Schmidt), tägl. außer Sonnabend. — **Becker:** Wärmetheorie, 4; Kinetische Gastheorie, 1. — **Schmidt:** Radiologie: Wellenstrahlung, 2. —

Landwirtschaftliche Hochschule Hohenheim. N. N.: Experimentalphysik, einschließlich Meteorologie und Klimatologie II, 4; Physikalische Übungen, 2; Physikalische und meteorologische Arbeiten für Vorgeschrittene, nach Vereinbarung, *g*. —

Universität Jena. Wien: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 4; Physikalisches Praktikum (mit v. Hippel), 6, 4 und 3, für Fortgeschrittene (mit Seminar) (mit Joos und v. Hippel), 10; Leitung physikalischer Spezialaufgaben (mit Auerbach, Straubel, Joos und v. Hippel), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Esau, Joos und Jentzsch), 2 *g*. — **Auerbach:** Entwicklungsgeschichte der modernen Physik, zugleich als Übersicht der Tatsachen, Gesetze und Theorien, 3. — **v. Hippel:** Experimentalphysik für Fortgeschrittene III: Elektrizitätslehre, 2. — **Joos:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 3; Atommechanik, 2; Theoretisch-physikalisches Seminar (mit Wessel): a) Übungen zur Elektrizitätslehre, 1, b) Vortragsseminar für höhere Semester, 1 *g*; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten, tägl. — **Wessel:** Theorie und Anwendung physikalisch-wichtiger Funktionen, 1. — **Esau:** Wechselstromtechnik, 3; Ausgewählte Kapitel der Fernsprechtechnik, 1; Kraftmaschinen, 1; Technisch-physikalisches Praktikum, 3; Großes technisch-physikalisches Praktikum, tägl.; Technisch-physikalisches Seminar, 2 *g*. — **Jentzsch:** Technische Physik der Glühlampe, 1; Doppelbrechende und absorbierende Körper, 2; Einführung in die wissenschaftliche Mikroskopie, mit Übungen, 2; Praktikum der optischen Untersuchungsmethoden, 3; Leitung selbständiger Arbeiten, tägl.; Optisches Seminar, 14tägig, 2. — **Siedentopf:** Dunkelfeldbeleuchtung und Ultramikroskopie, mit Übungen, 1. — **Sieberg:** Vulkanismus, 1; Seismologisches Praktikum, nach Vereinbarung, *g*. — **Meisser:** Irdische Schwere, 1; Geophysikalisches Praktikum (mit Hecker), 1 *g*. —

Universität Innsbruck. Lerch: Experimentalphysik II, 5; Physikalisches Praktikum, 6; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, 10 *g*; Die Elektronenröhre, 1 *g*. — **March:** Theorie der Strahlung und der Quanten, 4; Grundzüge der speziellen Relativitätstheorie, 1; Seminarübungen, 2 *g*. — **Sonvico:** Einführung in die Starkstromtechnik II, 2. — **N. N.:** Astrophysik II: Die Weltkörper des Sonnensystems, 4; Astrophotographisch-photometrisches Praktikum, 1; Übungen für Fortgeschrittene, nach Vereinbarung. — **Wagner:** Wettervorhersage: Synoptische Meteorologie, 3; Erdmagnetismus, 2; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, 10 *g*. — **Oberguggenberger:** Astronomische Meßwerkzeuge, 1. —

Technische Hochschule Karlsruhe. Gaede: Physik I B, 2, II B, 2; Physikalisches Laboratorium, 6; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Peppler:** Angewandte (synoptische) Meteorologie, 2; Meteorologische Übungen, 4, I und II, 2. — **Riede:** Technische Optik A: Geometrische Optik, 2; Atom und Molekül im Lichte der neuen physikalischen Anschauungen, 1 *g*. — **Braunbek:** Theoretische Physik A: Schwingungen elastischer Systeme, 2. —

Universität Kiel. Geiger: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärme, 4; Besprechung neuerer physikalischer Fragen, nach Vereinbarung; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Zahn), 4, für Vorgeschrittene, 8; Forschungsarbeiten (mit Kossel), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Kossel und Zahn), 1½ *g*. — **Zahn:** Ergänzungen zur Experimentalphysik: Vorführung und Besprechung ausgewählter Versuche, 2. — **Kossel:** Thermodynamik, 4, Übungen, 1; Ausgewählte Fragen der theoretischen Physik, für Vorgeschrittene, 1 *g*. — **Martienssen:** Einführung in die Elektrotechnik, 2. — **Schmidt:** Anleitung zu physikalischen Schülerübungen, 1. —

Universität Köln. Rinkel: Experimentalphysik I: Mechanik, Optik, Akustik, 4; Kleines physikalisches Praktikum, 7; Großes physikalisches Praktikum, 28. — **Försterling:** Thermodynamik, 4; Wissenschaftliche Arbeiten für theoretische Physik, tägl.; Kolloquium über neuere physikalische Arbeiten (mit Rukop), 2 *g*. — **Malsch:** Ausgewählte Kapitel aus der Wärmelehre, 2. — **Rukop:** Technische Elektrizitätslehre II: Elektrische Schwingungen, Hochfrequenztechnik, 4, Seminar, 1; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten, tägl. — **Wever:** Kristalle und Röntgenstrahlen, 2. — **Lassen:** Elektrische Schaltvorgänge und Vorgänge bei Organen von nichtlinearer Charakteristik, 1. —

Universität Königsberg. Kaufmann: Experimentalphysik I: Mechanik, Wärme, 4; Physikalisches Praktikum (mit Gans), 6 und 3; Physikalisches Kolloquium (mit Gans und Kretschmann), 14tägig, 2 *g*; Physikalisches Proseminar (mit Gans und Kretschmann), 14tägig, 2 *g*. — **Gans:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4; Übungen zur theoretischen Physik, 1 *g*; Experimentelle und theoretische physikalische Arbeiten, für Fortgeschrittene, ganztägig. — **Steinke:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 2, Übungen, 1. — **Stuart:** Experimentalphysik III, 3. — **Kretschmann:** Mechanik, 4, Übungen, 1 *g*. —

Universität Leipzig. Debye: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 5; Höhere Physik, experimentelle und mathematische Ergänzungen zur allgemeinen Experimentalphysik, 1: Physikalisches Praktikum (mit Möbius und Kämpf), 3, 6 oder 9, für Mediziner, Veterinärmediziner, Zahnärzte und Pharmazeuten (mit Möbius und Kämpf), 3; Praktikum für Fortgeschrittene (mit Marx, Schiller, Karolus, Möbius und Kämpf), 9; Selbständige physikalische Arbeiten (mit Marx, Schiller, Karolus, Möbius und Kämpf), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Heisenberg), 1½ *g*. — **Heisen**tikum für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches

Digitized by Google

berg: Elektrodynamik, 4, Übungen, 1 *g*; Anwendung der Quantenmechanik, 1; Seminar über die Struktur der Materie, 2; Selbständige theoretisch-physikalische Arbeiten (mit H. Schmidt), tägl. — **Marx:** Grundlagen von Atombau und Spektrallinien, mit Experimenten, 2; Radiologisches Praktikum, 2. — **Schiller:** Elastizität und Festigkeit, 2. — **Karolus:** Elektrotechnik II: Wechselströme, 2, Praktikum, 3. — **Möbius:** Kathodenstrahlen und Kanalstrahlen, 1. — **Kämpf:** Repetitorium der Physik, 2. — **H. Schmidt:** Vektor- und Tensoranalysis, 3. — **Weickmann:** Allgemeine Meteorologie II: Die Klimate der Erde mit spezieller Behandlung Europas, 2 *g*; Thermodynamik der Atmosphäre, 2; Arbeiten im Geophysikalischen Institut, tägl. *g*; Geophysikalisches Praktikum, 3; Geophysikalisches Kolloquium, 2 *g*. —

Universität München. N. N.: Experimentalphysik I: Mechanik, Schall, Wärme, 5; Physikalische Übungen, 4 oder 8; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Übungen für Fortgeschrittene, ganztägig. — **Sommerfeld:** Partielle Differentialgleichungen der theoretischen Physik, 4, Übungen, 2 *g*; Seminar, 2 *g*; Ausgewählte Kapitel aus der Wellenmechanik, 1. — **Schmauss:** Meteorologie II, 4; Meteorologisches Kolloquium, 1 *g*. — **Graetz:** Einleitung in die theoretische Physik II, 4, Übungen, 1. — **Rüchardt:** Höhere Experimentalphysik II: Molekularphysik, 1½; Seminar über neuere Fragen der Experimentalphysik (mit Kirchner), 1½ *g*. — **Kirchner:** Lichtelektrische Erscheinungen, mit Experimenten, 1. — **Geiger:** Das Gewitter und gewitterähnliche Erscheinungen, 1. — **Wenzl:** Philos. Bedeutung der neueren theoretisch-physikalischen Entwicklungen (spez. Relativitätstheorie und Quantentheorie), 1. —

Technische Hochschule München. Zenneck: Experimentalphysik II: Elektromagnetisches Feld, elektromagnetische Schwingungen, Ionen und Elektronen, Elektrooptik, 4; Physikalisches Praktikum, 4 oder 8, für Fortgeschrittene (mit Kulenkampff), halbtägig; Wissenschaftliche physikalische Arbeiten (mit Kulenkampff), ganztägig. — **Fischer:** Grundzüge der Physik II: Optik, Elektrizität und Magnetismus, 3; Schwingungs- und Wellenlehre aus dem Gesamtgebiete der Physik, 3; Feinmessungen und Feinmeßwerkzeuge der Technik, 2; Praktisch-physikalische Übungen, 4; Einführung in die wissenschaftlichen Methoden der Physik: Anleitung zu selbständigen Arbeiten, 8. — **Emden:** Hydrodynamik, 2. — **v. Angerer:** Physik der Kolloide, 1. — **Kulenkampff:** Experimentelle Methoden der Atomphysik, 1. — **Kühl:** Theorie des Fernrohrs, 2. — **Dieckmann:** Hochfrequenzmeßtechnik, 2, Praktikum, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten aus dem Gebiete der angewandten Physik, halb- oder ganztägig. — **Huber:** Das Gewitter und die Gewittertheorien, 1; Klima und Leben, 1. — **Knoblauch:** Kinetische Gastheorie, 2; Technisch-physikalisches Praktikum, 4; Anleitung zur Ausführung wissenschaftlicher Arbeiten auf dem Gebiete der technischen Physik, nach Vereinbarung. — **Reiher:** Spezielle Probleme auf dem Gebiete der Wärmeübertragung, 2; Schalltechnik, 2. — **Nusselt:** Mechanische Wärmetheorie, 3, Übungen, 2, Oberstufe, 2. —

Universität Münster. Schmidt: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Optik, 5; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Szivessy), 3 oder 6, für Mediziner, 3; Physikalisches Prak-Seminar (mit Durau), 14tägig, 2 *g*. — **Kratzer:** Optik, 4, Übungen, 2 *g*; Elektronentheorie, 3; Theoretisch-physikalisches Seminar, 2 *g*. — **Szivessy:** Vektoranalysis, 4. — **Siemens:** Ausgewählte Kapitel aus der Elektrotechnik mit Vorführungen und Lichtbildern, 2. — **Durau:** Lichtelektrische Erscheinungen, 1. —

Deutsche Universität Prag. Rausch-Traubenberg: Experimentalphysik II, 5; Physikalisches Praktikum II, 3 bzw. 6, für Mediziner, 3; Physikalisches Seminar, 2; Physikalisches Kolloquium (mit Frank und Fürth), 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig. — **Frank:** Elektromagnetische Wellen, 2; Quantenmechanik und Wellenmechanik, 3; Seminar für theoretische Physik, 2. — **Fürth:** Einführung in die theoretische Physik IV: Kinetische Theorie der Elektrizität des Magnetismus und der Strahlung, 5, Übungen, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten für Vorgeschrittene (theoretisch und experimentell), ganztägig, *g*. — **Funk:** Mathematische Behandlung einiger technisch wichtigen Probleme der Mechanik und Physik: Elastizitätstheorie, 2. — **Spitaler:** Allgemeine Meteorologie II, 4; Anleitung zur Anstellung und Bearbeitung meteorologischer Beobachtungen, 1. — **Pollak:** Erdmagnetismus, 2; Theorie des Erdmagnetismus, 2. —

Deutsche Technische Hochschule Prag. Tuma: Physik: Reine Mechanik, 5; Technische Physik, 3; Physikalisches Praktikum, 3 und 6. — **Lichtenecker:** Ausgewählte Kapitel der Physik, 2. — **N. N.:** Physik, 3. — **Koerner:** Allgemeine Wärmelehre, 2. — **Spitaler:** Meteorologie und Klimatologie, 3. —

Universität Rostock. Füchtbauer: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Optik, 4; Physikalische Übungen, 8; Wissenschaftliche Arbeiten, tägl.; Physikalisches Seminar (Kolloquium), 14tägig, 1½ *g*. — **Falckenberg:** Meteorologisches Praktikum für Anfänger, 5; Meteorologisches Praktikum für Fortgeschrittene, tägl. — **Waibel:** Lichtelektrische Erscheinungen, 1. — **Kunze:** Theoretische Optik, 2. —

Technische Hochschule Stuttgart. Regener: Physik II: Wärme, 2, IV: Elektrische Wellen und Optik, 3; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3, für Fortgeschrittenere, 6; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten in der Physik, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Ewald), 1½. — **Ewald:** Theoretische Physik II: Thermodynamik, mit Übungen, 6; Einführung in die Kristallphysik, 1 oder 2; Seminar über Atomphysik, 1½; Anleitung zu Arbeiten aus dem Gebiete der theoretischen Physik, nach Vereinbarung. — **Braunbek:** Physikalische Messungen, 2; Raumakustik und andere ausgewählte Kapitel der Physik, 2. — **Glocker:** Röntgenpraktikum für Anfänger, 3, für Fortgeschrittene, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten im Röntgenlaboratorium, nach Vereinbarung; Materialprüfung mittels Röntgenstrahlen, 1; Materialprüfungspraktikum, 3. — **Dehlinger:** Aufbau und Technologie kristalliner Stoffe: Röntgenographische Untersuchungsmethoden, 2. —

Universität Tübingen. Gerlach: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Optik, 5; Elektromagnetische Strahlung, 1; Physikalische Übungen für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches Seminar für Fortgeschrittene, 1 *g*; Wissenschaftliche physikalische Untersuchungen

Digitized by Google

(mit Back und Schütz), ganztägig; Physikalisches Kolloquium, 2 g. — **Back:** Molekülspektra, 1. — **Schütz:** Physik der photographischen Platte, 1. — **Landé:** Theorie der Elektrizität, 3; Quantentheorie, 2. —

Hochschule für Landwirtschaft und Brauerei Weihenstephan. Frank: Experimentalphysik II: Elektrizität II, Optik, 3; Angewandte Physik, mit Übungen, 2; Physikalische Übungen für Landwirte, 2, für Fortgeschrittene, 4; Feldmessen und Nivellieren, mit Übungen, 2. —

Universität Wien. Jäger: Optik, 5; Ausgewählte Kapitel der Akustik, 1 g; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl.; Besprechungen neuerer Arbeiten, 1 g. — **Meyer:** Die radioaktiven Substanzen, 3; Wissenschaftliche Arbeiten für Vorgeschrittene, tägl. g; Radioaktives Praktikum (mit Przibram), 3 g. — **Ehrenhaft:** Experimentalphysik II, 5, Theoretische Ergänzungen, 1 g, Demonstrationsergänzungen, 1 g, Seminar, 1 g; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. g. — **Schweidler:** Experimentalphysik II, 5, Demonstrationsergänzung, 1 g; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. g. — **Thirring:** Mechanik II, 5; Seminar für theoretische Physik, 1 g; Proseminar für theoretische Physik, 1 g. — **Haschek:** Physikalisches Praktikum, 6; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, 12. — **Kottler:** Quantentheorie des Atoms, 5. — **Przibram:** Experimentelle Atomistik (Fortsetzung), 3. — **Haas:** Die statistische Begründung der thermodynamischen Prinzipe, 1. — **Hauer:** Repetitorium für Physik, 2; Akustik mit besonderer Berücksichtigung der Musiker, 2. — **Mache:** Temperaturmessung, 2. — **Flamm:** Partielle Differentialgleichungen der Physik II, 3. — **Konstantinowsky:** Die Physik des Starkstromkabels II, 1. — **Ettenreich:** Glühlampentechnik, 2. — **Kirsch:** Atomzertrümmerung II, 2. — **Stetter:** Entladungen im Vakuum, Hochvakuumtechnik, 2. — **Mattauch:** Ausgewählte Kapitel aus der experimentellen Quantenphysik: Elektronenstoß-Versuche, 1. — **Exner:** Bewegungsformen von Flüssigkeiten und Geschieben auf der Erde, 3; Besprechung neuerer Arbeiten aus Meteorologie und Geophysik (mit Conrad), 2 g. — **Conrad:** Allgemeine Klimatologie II, 2. — **Graff:** Einführung in die Astrophysik II: Physik des Sonnensystems, 4; Astronomisch-astrophysikalische Übungen für Vorgeschrittene, 3. —

Technische Hochschule Wien. Mache: Physik: Optik, Wärmelehre, 5; Temperaturmessung, 2; Physikalisches Praktikum I, 8, II, 30 und 4. — **Flamm:** Physik, 5; Theorie der Elektrizität, 3; Allgemeine Relativitätstheorie, 1. — **Aigner:** Physik, 3 und 2; Elektrische Meßinstrumente, 2. — **N. N.:** Partielle Differentialgleichungen der Physik, 3; Kristallphysik III: Thermodynamik und Wärmeleitung, 2. — **Bauer:** Quantentheorie der optischen Spektren, 2; Grundzüge der Wellenmechanik, 1. —

Universität Würzburg. Harms: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 4; Physikalisches Praktikum, 3 oder 6; Praktikum für Fortgeschrittene, halbtägig; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig. — **Ott:** Theoretische Physik I, 4; Übungen zur theoretischen Physik 1; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig.

Universität Zürich. Meyer: Experimentalphysik: Elektrizität und Optik, 5, Ergänzungen, 1, Seminar (mit Bär), 2 g; Physikalisches Kolloquium (mit Wentzel), 2 g; Physikalisches Praktikum für Anfänger, $3^1/_2$, für Vorgerücktere, halbtägig, Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Wentzel:** Quantentheorie, 4, Übungen, 1; Seminar für theoretische Physik, 2; Kristalloptik, 1; Wellenmechanik (Fortsetzung), 1. — **Ratnowsky:** Vektor- und Tensoranalysis I: Vektoranalysis, 2. — **Bär:** Radiologisches Praktikum, 3; Ausgewählte Kapitel der physikalischen Optik, 1. —

Technische Hochschule Zürich. Scherrer: Physik II, 4, Repetitorium, 1; Neuere Probleme der physikalischen Meßtechnik, 2; Wissenschaftliche Arbeiten in Physik, 8, 12 und 24; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Tank), 4, 6, 8; Physikalisches Kolloquium (mit Pauli und Tank), 2. — **Pauli:** Thermodynamik, 3, Übungen, 1; Elektro- und Magnetooptik, 2. — **Tank:** Experimentalphysik II, 4, Repetitorium, 2; Optik, 2; Drahtlose Telegraphie II, 1; Wissenschaftliche Arbeiten in Physik, 8, 12 und 24. — **Ackeret:** Aerodynamik II, 1, Übungen, 1. — **Amberg:** Allgemeine Didaktik des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichts, 2. — **Rüst:** Photographie II, 1; Photographisches Praktikum, 2. — **Trümpler:** Der dritte Wärmesatz und seine chemischen Anwendungen, 1. — **Wyss:** Die Kraftfelder in festen elastischen Körpern, 1. —

Berichtigung

zu der Besprechung: E. G. Richardson „Sound", Physik. Zeitschr. **29**, 855, 1928.

Durch ein Versehen kann aus der Besprechung der Eindruck gewonnen werden, daß das Buch besonders ein Maßstab für die Gründlichkeit der amerikanischen Schallforschung sei. Es soll deshalb hervorgehoben werden, daß der Verfasser Dozent der Universität London ist, und daß der letzte Absatz heißen soll: „Das Buch zeigt, mit welcher Systematik englische Forscher auf dem Gebiete der Akustik arbeiten." Reiher.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Die Privatdozenten an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Heinrich Mallison (Chemie und Technologie des Steinkohlenteers), Dr. Julius Obermiller (Chemische Technologie) und Dr. J. Wallot (Physik) zu a. o. Professoren an derselben Hochschule.

Neuer Lehrauftrag: Der a. o. Professor an der Universität Münster Dr. Guido Szivessy für Technische Physik an der Universität Bonn.

Gestorben: Der ord. Professor für Pharmazeutische Chemie an der Universität Münster Geh. Regierungsrat Dr. Georg Kassner.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Digitized by Google

MAY 27 1929

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 13.70 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 11.20, im Ausland $ 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Reichsmark —.35, Beilagen mit Reichsmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 9. Ausgegeben am 1. Mai 1929. Nr. 781. Printed in Germany. 30. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

E. A. Hylleraas, Die Energie des Heliumatoms im Grundzustande. S. 249—250.

G. Krompholz, Graphische Behandlung der Fresnelschen Formeln (Fall der Brechung). S. 251.

H. O. Kneser, Eine einfache Anordnung zur Demonstration des Michelsoninterferometers. S. 251—252.

S. Tarassenko, Über den Wärmeaustausch bei turbulenter Strömung einer Flüssigkeit oder eines Gases. S. 252—256.

H. J. Seemann, Der Einfluß allseitigen Druckes auf die metallische Leitfähigkeit in tiefer Temperatur. (Kupfer.) S. 256—258.

W. Schmidt, Über Kristallstruktur und Ferromagnetismus. S. 259—261.

B. Walter, Über die Süringsche Blitzaufnahme, sowie über einige neuere, vermeintliche Kugelblitzaufnahmen. S. 261—267.

Vorträge von der Tagung des Gauvereins Sachsen-Thüringen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Leipzig am 19. und 20. Januar 1929:

R. Sängewald und A. Weißberger, Dipolmomente und Konstitution einiger Molekeln. S. 268.

F. Jentzsch, Optische Versuche mit Röntgenstrahlen. S. 268—273.

R. Peierls, Zur Theorie des Hall-Effekts. S. 273—274.

W. Hensel, Über die Konstanz elektrisch erregter mechanischer Schwingungen und ihre Anwendung. S. 274—278.

Besprechungen:

F. Ollendorff, Erdströme. S. 279.

W. Heine, Elektrische Bodenforschung. S. 279.

H. Hahn, Handbuch für physikalische Schülerübungen. S. 280.

H. Pettersson, Künstliche Verwandlung der Elemente. S. 280.

Personalien. S. 280.

Angebote. S. 280.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Digitized by Google

o. Prof. Dr. H. BARKHAUSEN

Direktor des Instituts für Schwachstromtechnik an der Technischen Hochschule in Dresden

ELEKTRONEN-RÖHREN

1. Band: **Elektronentheoretische Grundlagen — Verstärker.** 3. Auflage. VI u. 140 Seiten 8° mit 54 Abb. Brosch. RM 4.—, Ganzleinen RM 6.—

2. Band: **Röhrensender.** 3. Auflage. VI und 121 Seiten 8° mit 69 Abbildungen. Brosch. RM 4.—, Ganzleinen RM 6.—

3. Band: **Empfänger.** VI und 255 Seiten 8° mit 124 Abbildungen. Brosch. RM 8.—, Ganzleinen RM 10.—

Eine willkommene Ergänzung dazu ist das Buch von ***Prof. Dr. H. G. Möller,*** *Direktor des Instituts für angewandte Physik an der Universität Hamburg:*

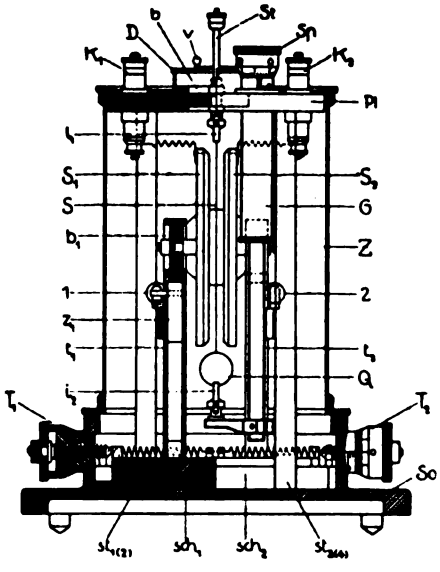
Behandlung von Schwingungsaufgaben mit komplexen Amplituden u. mit Vektoren

X, 128 Seiten. 8° mit 1 Tafel und 9 Abbildungen. Broschiert RM 6.—, Ganzleinen RM 8.—

VERLAG S. HIRZEL / LEIPZIG C 1

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923. Seite 166—170

Katalog 30, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 9 | 1. Mai 1929 | Redaktionsschluß für Nr. 11 am 15. Mai 1929. | 30. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

E. A. Hylleraas, Die Energie des Heliumatoms im Grundzustande. S. 249.

G. Krompholz, Graphische Behandlung der Fresnelschen Formeln (Fall der Brechung). S. 251.

H. O. Kneser, Eine einfache Anordnung zur Demonstration des Michelsoninterferometers. S. 251.

S. Tarassenko, Über den Wärmeaustausch bei turbulenter Strömung einer Flüssigkeit oder eines Gases. S. 252.

H. J. Seemann, Der Einfluß allseitigen Druckes auf die metallische Leitfähigkeit in tiefer Temperatur. (Kupfer.) S. 256.

W. Schmidt, Über Kristallstruktur und Ferromagnetismus. S. 259.

B. Walter, Über die Süringsche Blitzaufnahme, sowie über einige neuere, vermeintliche Kugelblitzaufnahmen. S. 261.

Vorträge von der Tagung des Gauvereins Sachsen-Thüringen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Leipzig am 19. und 20. Januar 1929.

R. Sängewald u. A. Weißberger, Dipolmomente und Konstitution einiger Molekeln. S. 268.

F. Jentzsch, Optische Versuche mit Röntgenstrahlen. S. 268.

R. Peierls, Zur Theorie des Hall-Effekts. S. 273.

W. Hensel, Über die Konstanz elektrisch erregter mechanischer Schwingungen und ihre Anwendung. S. 274.

Besprechungen:

F. Ollendorff, Erdströme. S. 279.

W. Heine, Elektrische Bodenforschung. S. 279.

H. Hahn, Handbuch für physikalische Schülerübungen. S. 280.

H. Pettersson, Künstliche Verwandlung der Elemente. S. 280.

Personalien. S. 280.

Angebote. S. 280.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Energie des Heliumatoms im Grundzustande.

Von Egil A. Hylleraas.

Eine sehr wichtige Frage der neuen Quantenmechanik ist diejenige, ob die numerische Berechnung der Energieniveaus wirklich zu exakten Ergebnissen führt. Es ist allgemein bekannt, wie die ältere Quantentheorie schon an dem Heliumproblem scheiterte. Das erste von Bohr[1]) vorgeschlagene ebene Modell ergab eine Ionisierungsspannung von 28,15 Volt, ein zweites räumliches Modell ebenfalls von Bohr vorgeschlagen und von Kramers[2]) ausführlich untersucht, führte zu einem Wert von 20,63 Volt. Nun ist die Ionisierungsspannung von Helium durch die spektroskopischen Messungen von Lyman[3]) sehr genau bekannt und beträgt 24,46 Volt. Die Abweichung ist also bei beiden Modellen, die übrigens mechanisch labil sind, ungefähr 4 Volt.

Die prinzipiellen Schwierigkeiten, mit denen die ältere Theorie zu kämpfen hatte und die auf der Anwendung der klassischen Mechanik beruhten, sind durch die neue Quantentheorie beseitigt worden. Nach der Schrödingerschen Form der Theorie hat man statt eines Systems von simultanen Bewegungsgleichungen eine partielle Differentialgleichung mit Randbedingungen zu lösen, welches nach allgemeinen, bekannten Methoden prinzipiell möglich ist.

Eine einfache Störungsrechnung[1]) nach gewöhnlichem Muster liefert bei Helium den Wert 20,3 Volt für die Ionisierungsspannung. Die Abweichung ist also noch ziemlich groß, weil die gegenseitige Störung der beiden Elektronen nicht klein ist gegen die zwischen Kern und Elektronen wirkenden Kräfte. Versuche, die Energie im Grundzustande genauer zu berechnen, sind von Kellner[2]), Slater[3]) und Verfasser[4]) angestellt. Die Rechnungen schienen auf Übereinstimmung hinzudeuten, denn in den beiden letzteren Arbeiten konnte der Wert 24,35 Volt erreicht werden. Ob die Übereinstimmung wirklich exakt ist, blieb doch zu einem gewissen Grade noch unentschieden.

Ich habe mich seitdem sehr bemüht, um die letzten Schwierigkeiten zu überwinden, und habe

1) N. Bohr, Phil. Mag. **26**, 476, 1913.
2) H. A. Kramers, Zeitschr. f. Phys. **13**, 312, 1923.
3) Th. Lyman, Astroph. Journ. **60**, 1, 1924.

1) A. Unsöld, Ann. d. Phys. **82**, 355, 1927.
2) G. W. Kellner, Zeitschr. f. Phys. **44**, 91, 1927.
3) J. C. Slater, Proc. Nat. Read. Amer. **13**, 423, 1927.
4) E. A. Hylleraas, Zeitschr. f. Phys. **48**, 469, 1928.

Digitized by Google

schließlich eine Methode gefunden, die offenbar viel leistungsfähiger ist als die früher verwendete, und die, wie ich meine, die Frage entscheidet. Die Ergebnisse sollen hier kurz angegeben werden.

Das Eigenwertproblem des Heliumatoms ist sechsdimensional, läßt sich aber für die Berechnung der S-Terme auf ein dreidimensionales zurückführen, etwa mit den Größen r_1, r_2, ϑ als unabhängige Variable, d. h. den Abständen der beiden Elektronen vom Kern und dem Winkel zwischen den Radiusvektoren. In den Ausdruck für die potentielle Energie geht aber der Winkel ϑ nicht direkt ein, sondern nur indirekt durch den reziproken Wert $\frac{1}{r_{12}}$ von r_{12}, dem gegenseitigen Abstand der beiden Elektronen. Mit diesen Variablen muß daher $\frac{1}{r_{12}}$ nach Kugelfunktionen von ϑ entwickelt werden. Dies ist aber ein unnötiger Umweg, und das neue Lösungsverfahren besteht nun darin, daß man r_{12}, das eine direkt physikalische Bedeutung hat, als neue unabhängige Variable nimmt statt ϑ. Die Rechnungen werden dadurch in erstaunlichem Maße erleichtert, ebensowohl als die erhaltenen Näherungswerte viel schneller konvergieren.

Wählen wir als Längeneinheit $a_H/2Z = \frac{a_H}{4}$, als Energieeinheit $Z^2Rh = 4Rh$, so läßt sich das Eigenwertproblem in folgender Weise schreiben:

$$\int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \Big\{ u(s^2 - t^2)\left[\psi_s^2 + \psi_t^2 + \psi_u^2\right] + 2s(u^2 - t^2)\psi_s\psi_u + 2t(s^2 - u^2)\psi_t\psi_u - \left(2su - \frac{s^2 - t^2}{4}\right)\psi^2 \Big\} = \text{Min} = \lambda,$$

mit der normierenden Nebenbedingung

$$\frac{1}{8}\int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt\, u(s^2 - t^2)\psi^2 = 1,$$

$$s = r_1 + r_2, \quad t = -r_1 + r_2, \quad u = r_{12}.$$

Die Randbedingungen sind $\psi = 0$ für $s \to \infty$, sonst ψ endlich und eindeutig. Da nur die Hälfte des Integrationsgebietes mitgenommen ist, kommt außerdem als Äquivalenz für die Symmetrie der Par-Lösungen die Bedingung $\psi_t = 0$, bei $t = 0$, hinzu, und in ähnlicher Weise für die Orto-Lösungen $\psi = 0$, bei $t = 0$.

Für den Grundzustand setzen wir die Eigenfunktion in der Form an,

$$\psi = \varphi(ks, kt, ku)$$

$$\varphi(s,t,u) = e^{-\frac{s}{2}}(1 + c_1 u + c_2 t^2 + c_3 s + c_4 s^2 + c_5 u^2 + \cdots),$$

wo k, c_1, c_2, ..., näher zu bestimmende Konstanten sind. Wir erhalten dann für die Energie λ den Ausdruck

$$\lambda = \frac{k^2 M - kL}{N},$$

wo L, M und N Polynome zweiten Grades in c_1, c_2, ..., sind. Die zunächst unbestimmten Konstanten k, c_1, c_2, ..., lassen sich durch die Minimumsforderung festlegen. Die Konstante k kann man sogar eliminieren und man erhält dann

$$\lambda = -\frac{L^2}{4MN}.$$

In der ersten Näherung, d. h. wenn $c_1 = c_2 = \cdots = 0$ erhält man $\lambda = -1{,}4238$, in der zweiten Näherung, wo die Abhängigkeit der Eigenfunktion von r_{12} zum ersten Male berücksichtigt wird, $\lambda = -1{,}4456$, in der dritten Näherung $\lambda = -1{,}45123$. Von nun an wird die Änderung sehr klein, doch konnte ich in der sechsten Näherung den Wert

$$\underline{\lambda = -1{,}45162},$$

erreichen. Der von Lyman spektroskopisch gemessene Grundterm hat, in $4Rh$ gemessen, unter Hinzufügung der Energie des He-Ions, den Wert

$$\underline{\lambda = -1{,}45175}.$$

In meinen früheren Rechnungen konnte ich nur den Wert $\lambda = -1{,}4496$ erreichen. Jetzt aber ist die Übereinstimmung praktisch innerhalb des Gebietes der Feinstruktur.

Ich hoffe und glaube, daß diese quantitative Bestätigung der neuen Theorie als ein erfreuliches Ergebnis empfunden werden wird. Die Theorie hat sich zwar überall in qualitativer Hinsicht glänzend bewährt und auch quantitativ bei Problemen, wo die Störung klein ist. Bei Problemen der eben behandelten Art gibt es aber meines Wissens noch keine quantitativen Berechnungen, die einen derartigen Grad von Genauigkeit beanspruchen können.

Es ist offenbar bei Berechnungen dieser Art ein entscheidender Vorteil, Winkelgrößen zu vermeiden und statt dessen metrische Größen, die eine direkt physikalische Bedeutung haben, als Variable zu verwenden. Ich hoffe bald weitere ähnliche Rechnungen anstellen zu können.

Die genaue Ausführung der Rechnung, die übrigens sehr einfach ist, wird bald in „Zeitschr. f. Phys." erscheinen.

Oslo, Fysisk Institut, Januar 1929.

(Eingegangen 28. Februar 1929.)

Digitized by Google

Graphische Behandlung der Fresnelschen Formeln (Fall der Brechung).

Von G. Krompholz.

1. C. H. Lees hat in den Proc. Phys. Soc. London 34, 1922, Nr. 3 eine Methode angegeben, die durch die bekannten Fresnelschen Formeln gegebenen Größen der Amplituden des an einem isotropen Medium reflektierten Lichtes graphisch zu ermitteln. (Siehe auch Phys. Berichte 1923, S. 1316.) Obwohl die Fresnelschen Formeln für die gebrochenen Amplituden wesentlich komplizierter aussehen, soll im folgenden für sie eine ebenso einfache geometrische Konstruktion angegeben werden. Die diesbezüglichen Fresnelschen Ausdrücke lauten:

$$\text{I.}\quad A_{gs} = A_{es} \cdot \frac{2 \sin\chi \cos\varphi}{\sin(\varphi + \chi)},$$

$$\text{II.}\quad A_{gp} = A_{ep} \cdot \frac{2 \sin\chi \cos\varphi}{\sin(\varphi + \chi) \cdot \cos(\varphi - \chi)}.$$

Die Indizes g und e bedeuten gebrochener bzw. einfallender Strahl, die Indizes s und p die senkrecht bzw. parallel zur Einfallsebene erfolgende elektrische Schwingung.

Die Größen der Amplituden A_{gs} und A_{gp} lassen sich dann für jeden Einfallswinkel φ folgendermaßen geometrisch ermitteln.

2. Es sei in nebenstehender Figur EO der einfallende, OR der reflektierte, OG der gebrochene Strahl und ON das Einfallslot. OA mache man gleich $2A_{es}$ in irgendeiner Einheit. Man fälle von A das Lot auf ON bis F und ziehe durch F eine Parallele zu der Richtung des gebrochenen Strahls OG bis sie OR in B schneidet. OB ist dann A_{gs}, d. h. die Amplitude der gebrochenen Welle, deren Schwingung senkrecht zur Einfallsebene erfolgt, denn es ist

$$\frac{OB}{OF} = \frac{\sin\chi}{\sin(\pi - (\varphi + \chi))} = \frac{\sin\chi}{\sin(\varphi + \chi)}$$

und außerdem

$$OF = 2A_{es} \cos\varphi,$$

woraus sich OB unmittelbar als das A_{gs} der I. Fresnelschen Formel erweist.

3. Jetzt bezeichne OA den Vektor $2A_{ep}$. Man konstruiere wiederum erst OB, trage es auf dem verlängerten einfallenden Strahl EO bis C ab und errichte in C auf OC das Lot, bis es OG in D schneidet. OD ist dann A_{gp}, d. h. die Amplitude der gebrochenen Welle, deren Schwingung in der Einfallsebene erfolgt, denn es ist

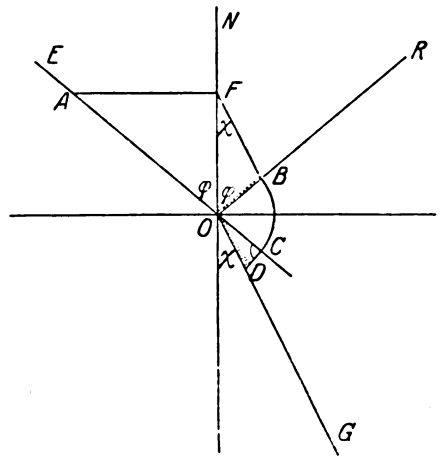
$$OD = \frac{OC}{\cos(\varphi - \chi)} = \frac{OB}{\cos(\varphi - \chi)},$$

und gemäß 2 ist

$$OB = \frac{2A_{ep} \cdot \sin\chi \cdot \cos\varphi}{\sin(\varphi + \chi)},$$

woraus sich dann OD als das A_{gp} der II. Fresnelschen Formel erweist.

Es ist ersichtlich, daß obige Konstruktion eine schnelle Übersicht über das Verhalten, d. h. das Zu- oder Abnehmen von A_{gs} und A_{gp} bei variierendem Einfallswinkel φ ermöglicht, was durch



eine rein analytische Behandlung der Fresnelschen Formeln nur umständlich zu erreichen ist.

Ferner kann man in der Figur für den Grenzfall, daß sich die beiden Medien in ihrer optischen Dichte unendlich nahekommen, wo also der gebrochene Strahl die unmittelbare Fortsetzung des einfallenden wird, zeigen, daß $\underline{A_{gs}} = OB = \frac{1}{2} OA = \underline{A_{es}}$, ebenso, daß $A_{gp} = A_{ep}$ wird.

Danzig, im Februar 1929.

(Eingegangen 25. Februar 1929.)

Eine einfache Anordnung zur Demonstration des Michelsoninterferometers.

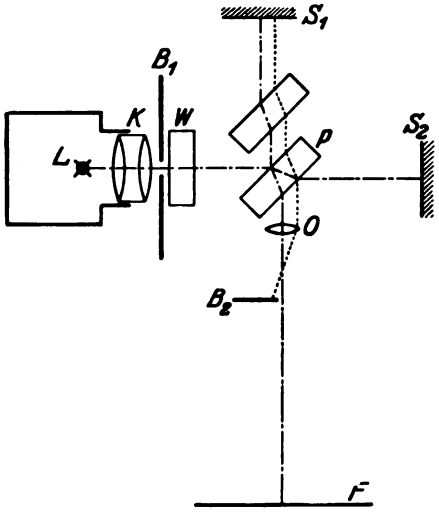
Von H. O. Kneser.

In den physikalischen Experimentalvorlesungen macht sich bei Behandlung der Interferenz des Lichtes gewöhnlich ein Mangel an objektiv beobachtbaren Experimenten bemerklich. Es sei daher im folgenden auf eine einfache Anordnung hingewiesen, welche die Interferenzen gleicher Dicke am Michelsoninterferometer und zugleich einige seiner wichtigsten Anwendungen vor einem großen Auditorium zu demonstrieren gestattet.

Digitized by Google

Der Krater einer kräftigen Bogenlampe (L) wird von dem Kondensor (K) nach Reflexion an einem der beiden Spiegel (S_1 oder S_2) und der (unversilberten) Verteilerplatte (P) ungefähr am Orte des Objektivs (O) abgebildet. Dieses bildet seinerseits die zwischen Wasserkasten (W) und Kondensor angebrachte spaltförmige Blende B_1 am Orte B_2 ab. Dort entstehen infolge der Reflexion an der Vorder- und Hinterfläche von P zwei Bilder von B_1, die bei geeignet gewählter Blendenbreite gerade aneinander grenzen. Das eine von ihnen, das „falsche", wird von einer weiteren Blende B_2 abgefangen. Außerdem entwirft O ein stark vergrößertes Bild der in S_1 bzw. S_2 entstehenden Interferenzen gleicher Dicke auf der Projektionsfläche (F).

An das Objektiv O werden keine besonderen Anforderungen gestellt; z. B. wurde mit einer Schuckert-Bogenlampe (25 Amp.) und einem



Achromaten vom Öffnungsverhältnis 1 : 6,7 (f = 40 cm; $S_1P = S_2P$ = 37 cm; S_1O = 45 cm; OF = 350 cm) weitaus hinreichende Helligkeit erzielt. Durch die ausnützbare Spiegelfläche und die Vergrößerung der Projektionsoptik ist die Größe der von Interferenzstreifen durchzogenen Projektionsfläche bestimmt; sie betrug hier etwa 40 · 20 cm, dürfte sich aber durch Verkleinerung von S_1P und S_2P — wodurch dann auch lichtstärkere Objektive verwendbar werden[1]) — leicht erheblich heraufsetzen lassen, so daß man etwa das übliche kleine Hilgersche Interferometer (2,5 cm Spiegeldurchmesser) zur Demonstration benützen könnte.

Zur Projektion von Interferenzen im monochromatischen Licht genügt eine gewöhnliche Heraeus-Quecksilberbogenlampe; bis zu einem Gangunterschied von etwa 200 Wellenlängen bleiben die Streifen mit fast unverminderter Schärfe sichtbar und sind selbst bei über 1000 Wellenlängen Gangunterschied noch aus größerer Entfernung deutlich zu erkennen.

Im vorliegenden Fall war das Interferometer aus Prismenschienen, Reitern und den Platten und Spiegeln[1]) eines Machschen Interferentialrefraktors provisorisch zusammengestellt. Bei Verwendung einer halbversilberten Verteilerplatte wird man selbstverständlich noch weit bessere Resultate erzielen.

1) Eine Vergrößerung der Öffnung über den Betrag: Durchmesser von P : S_1P hinaus bleibt natürlich wirkungslos.

1) Von diesen braucht ja nur einer Feinverstellungsvorrichtungen zu besitzen.

Marburg, Physikalisches Institut der Universität, März 1929.

(Eingegangen 14. März 1929.)

Über den Wärmeaustausch bei turbulenter Strömung einer Flüssigkeit oder eines Gases.

Von S. Tarassenko.

Die Differentialgleichung des Wärmeaustausches in einer Flüssigkeit:

$$c\varrho\frac{d\Theta}{dt} = q + \lambda\Delta\Theta, \qquad (1)$$

wobei

$$\Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

c = spezifische Wärme bei konstantem Druck, ϱ = Dichte, q = auf Volumeneinheit und Sekunde bezogene Wärmeproduktion im Flüssigkeitsinnern, λ = Wärmeleitfähigkeit ist, und die Differentialgleichung der Strömung einer zähigen Flüssigkeit:

$$\varrho\frac{du}{dt} = -\operatorname{grad} p + \mu\Delta u, \qquad (2)$$

wobei p = Druck, μ = Zähigkeit ist, sind einander vollkommen analog. Der erste, der auf diesen Umstand aufmerksam wurde, war O. Reynolds[1]), der, sich dieser Analogie bedienend, einen Versuch machte, die Theorie der turbulenten Strömung zur Ableitung der Gleichung der Wärmeausbreitung bei turbulenter Strömung

1) O. Reynolds, An Experimental Investigation of the Circ which determine whether the Motion of Water shall be Direct or Sinuous, and of the Law of Resistance in Parallel Channels, Phil. Transact. of the Roy. Soc. **174**, 1874.

Digitized by Google

anzuwenden. Später wies L. Prandtl[1]), ohne die Arbeiten von Reynolds zu kennen, ein zweites Mal auf diese Analogie hin, und bewies, daß man sich derselben nur bei Beobachtung folgender Bedingung, nämlich

$$P = \frac{\lambda}{c\mu} = 1 \qquad (3)$$

bedienen könne. Im weiteren Verlauf werden wir diese Beziehung durch den Buchstaben P = Prandtlsche Zahl (analog der Reynoldsschen Zahl R) bezeichnen. Wie Versuche zeigen, gilt Bedingung (3) genau nur für Gase, für eine Flüssigkeit (tropfbare) jedoch hat dieselbe keine Gültigkeit (so z. B. für Wasser bei 10^0 ist $P = 0{,}1$, bei 20^0 ist $P = 0{,}14$). In derselben Abhandlung gibt Prandtl, sich auf seine Idee in betreff der Grenzschicht stützend, den Grund an, warum die Analogie für eine Flüssigkeit nicht gilt. Seiner Idee entsprechend, bildet sich bei turbulenter Strömung einer tropfbaren Flüssigkeit im Rohr in der Nähe der Wände eine laminare Grenzschicht, in welcher im Vergleich zur Konvektion, die Zähigkeit die wichtigste Rolle spielt; im übrigen Teil des Rohres findet turbulente Strömung statt, bei der im Gegenteil, Konvektionsströme die Hauptrolle spielen. In der Grenzschicht ändert sich der Geschwindigkeitswert von Null bis zu einer gewissen Geschwindigkeit u und die Temperatur von derjenigen der Wände Θ_1 bis Θ; der Turbulenzkern jedoch bewegt sich mit einer gewissen mittleren Geschwindigkeit $\bar{u}$ und hat eine mittlere Temperatur $\bar{\Theta}$. Was zunächst den Kern anbetrifft, so können wir infolge der Kleinheit von μ und λ im Vergleich zur Konvektion diese Werte vernachlässigen; dieser Umstand gestattet uns, eine Analogie zwischen den Differentialgleichungen (hydrodynamischen und thermischen) für den Turbulenzkern heranzuziehen; was jedoch die Laminarschicht anbetrifft, so kann man hier diese Analogie nicht anwenden und zugleich ist dieselbe auch zweifellos für die Flüssigkeitsströmung im ganzen ausgeschlossen.

Wir sehen also, daß wir nur bei Beobachtung der Bedingung $P = 1$, auf Grund der Analogie, die bei der Untersuchung der turbulenten Strömung erhaltenen Ergebnisse beim Studium der Frage über den Wärmeaustauch in einer Flüssigkeit und umgekehrt, die für die Wärme erhaltenen Ergebnisse bei turbulenter Strömung benutzen können.

In vorliegender Abhandlung bedienen wir uns zur Aufstellung des Gesetzes für den Wärmeaustausch in Gasen ($P = 1$) der Analogiemethode, und darauf übertragen wir die erhaltenen Ergebnisse auf eine Flüssigkeit ($P \neq 1$).

1. Wärmeausbreitung von einer ebenen Platte bei $P = 1$.

Das für die Schubspannung bei der Strömung einer Flüssigkeit oder Gases längs einer Platte erhaltene Gesetz[1])

$$\tau = 0{,}0378 \frac{\varrho u_1^2}{2} \left(\frac{\nu}{\delta u_1}\right)^{1/4} \qquad (4)$$

legen wir unseren Untersuchungen zugrunde, wobei u_1 = Anströmgeschwindigkeit der ungestörten Strömung, δ = Grenzschichtdicke ist. Diese Formel wurde von uns auf Grund der Voraussetzung abgeleitet, daß die Geschwindigkeitsverteilung in der Grenzschicht nach dem Gesetz der achten Wurzel der Entfernung von der Platte erfolgt. Schon Prandtl hat in der oben erwähnten Abhandlung darauf hingewiesen, daß für den Fall einer unendlich dünnen Platte, parallel der die Flüssigkeit sich bewegt, das Geschwindigkeitsfeld und das Temperaturfeld miteinander übereinstimmen. In der Tat können wir, falls die Platte genügend dünn ist, durchschnittlich annehmen, daß p = const ist, woher grad $p = 0$ ist. In diesem Fall geht Gl. (2) in

$$\frac{du}{dt} = \frac{\mu}{\varrho} \Delta u$$

über; dieselbe mit der Differentialgleichung von Kirchhoff:

$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{\lambda}{c\varrho} \Delta\Theta$$

vergleichend, sehen wir, daß diese zwei Gleichungen formal übereinstimmen. Infolgedessen kann man, bei Beobachtung der Bedingung $P = 1$ augenscheinlich voraussetzen, daß der Wärmeaustausch proportional der Stromgeschwindigkeit vor sich geht, d. h. daß

$$\Theta = \Theta_1 + ku \qquad (5)$$

ist, wobei Θ_1 = Temperatur der Platte, k = irgendein Proportionalitätsfaktor ist, woher wir, nach y differenzierend

$$\frac{\partial\Theta}{\partial y} = k \frac{\partial u}{\partial y},$$

oder nach Ausschaltung von k

$$\frac{1}{\Theta - \Theta_1} \frac{\partial\Theta}{\partial y} = \frac{1}{u} \frac{\partial u}{\partial y} \qquad (6)$$

erhalten.

1) L. Prandtl, Eine Beziehung zwischen Wärmeaustausch und Strömungswiderstand der Flüssigkeiten, Physik. Zeitschr. **11**, 1072, 1910.

1) S. Tarassenko, Über das Gesetz des Druckgefälles in den Kreisrohren bei großen Reynoldsschen Zahlen und seine Anwendung für die Bestimmung des Reibungswiderstandes einer Platte. Erscheint in „Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik".

Digitized by Google

Diese Gleichung heranziehend, ist es schon ein leichtes, einen Ausdruck für q zu finden; zu diesem Zweck genügt es, nur den Zusammenhang zwischen q und Θ zu ermitteln und die Größe $\frac{\partial u}{\partial y}$ zu bestimmen. Die Beziehung zwischen q und Θ gibt uns das Gesetz von Fourier

$$q = -\lambda \frac{\partial \Theta}{\partial y}. \tag{7}$$

Zur Bestimmung von $\frac{\partial u}{\partial y}$ bedienen wir uns gleichzeitig einerseits des Newtonschen Ansatzes

$$\tau = -\mu \frac{\partial u}{\partial y} \tag{8}$$

und andererseits der Formel (4), woraus wir

$$\frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{0{,}0189\,\varrho u_1^2}{\mu}\left(\frac{\nu}{\delta u_1}\right)^{1/4}$$

erhalten. Jetzt ist

$$q = \frac{0{,}0189\,\varrho \lambda u_1 (\Theta - \Theta_1)}{\mu}\left(\frac{\nu}{\delta u_1}\right)^{1/4} \tag{9}$$

oder

$$q = 0{,}0189\, c\varrho u_1 (\Theta - \Theta_1)\left(\frac{\nu}{\delta u_1}\right)^{1/4} \tag{10}$$

da bei $P = 1$ $\lambda = c\mu$ ist.

Indem wir statt δ den von uns schon früher dafür erhaltenen[1]) Wert einsetzen

$$\delta = 0{,}332\left(\frac{\nu}{u_1}\right)^{1/11} \cdot x^{1/11}$$

haben wir

$$q = 0{,}0241\, c\varrho u_1 (\Theta - \Theta_1)\left(\frac{\nu}{x u_1}\right)^{1/11}. \tag{11}$$

Um das Wärmequantum zu finden, welches in einer Sekunde von einer Platte mit einer Fläche $F = lb$ verbreitet wird, wobei l = Länge der Platte in der Bewegungsrichtung der turbulenten Strömung, b = Breite ist, wenden wir die Gleichung

$$\frac{dQ}{dx} = q \tag{12}$$

an, woraus

$$Q = \int_0^l 0{,}0241\, c\varrho u_1 b(\Theta - \Theta_1)\left(\frac{\nu}{x u_1}\right)^{1/11} dx$$

oder

$$Q = 0{,}0294\, c\varrho u_1 \left(\frac{\nu}{l u_1}\right)^{1/11}(\Theta - \Theta_1)\cdot F \tag{13}$$

hervorgeht. Die Wärmeübergangszahl α einführend, erhalten wir

$$Q = \alpha (\Theta - \Theta_1) F, \tag{14}$$

wobei

$$\alpha = 0{,}0294\left(\frac{c\varrho u_1 l}{\lambda}\right)^{1/11} \cdot \frac{\lambda}{l}. \tag{15}$$

1) Siehe Fußnote S. 253 r.

2. Wärmeaustausch in Rohren bei $P = 1$.

Bei der Strömung einer Flüssigkeit in Rohren nimmt die Wärmeleitfähigkeit vom Augenblick an zu, wo der turbulente Zustand einsetzt. Der Grund dazu liegt zweifellos darin, daß vor Eintritt der turbulenten Strömung die Hauptverbreiter der Wärme in der Querrichtung die Moleküle sind, welche ihre Bewegung unabhängig von derjenigen der Flüssigkeit ausführen; vom Augenblick an jedoch, wo die laminare Strömung in eine turbulente übergeht, gesellt sich zum Molekularwärmeaustausch auch ein turbulenter, da die in diesem Falle erscheinende Turbulenz selbst Wärmeträger und -verbreiter ist. Dieser Umstand ist für uns insofern wichtig, als er beweist, daß die Anwendung der Ergebnisse der Theorie einer turbulenten Strömung auf die Wärmeausbreitung nicht nur aus formalen Gründen (Analogie zwischen thermischen und hydrodynamischen Differentialgleichungen), sondern daß dieselbe darum möglich ist, weil die Wärmeausbreitung im wesentlichen vom Charakter der turbulenten Strömung abhängt, richtiger, von den Bewegungsgesetzen der Turbulenz der Wärmeverbreiter.

Um den Zusammenhang zwischen dem Wärmeaustausch und der Flüssigkeitsströmung festzustellen, setzen wir voraus, daß Gl. (5) auch bei einer Flüssigkeitsströmung in Rohren stattfindet unter der unerläßlichen Bedingung, daß $P = 1$ ist. Als Folge dieser Voraussetzung ergibt sich

$$\frac{1}{\Theta - \Theta_1}\frac{\partial \Theta}{\partial r} = \frac{1}{u}\frac{\partial u}{\partial r}. \tag{16}$$

Weitere Umgestaltungen dieser Gleichung werden vollkommen analog den entsprechenden Umgestaltungen im vorhergehenden Kapitel sein, mit dem Unterschiede nur, daß man sich hier statt der Formel (4) eines anderen zur Strömung im Kreisrohr angewandten Ausdrucks τ zu bedienen hat. Zu diesem Zwecke gehen wir, das Gesetz[1]) der achten Wurzel anwendend, von der Geschwindigkeit in der Mitte u_1 zur mittleren Geschwindigkeit u über und ersetzen die Grenzschichtdicke δ durch den Rohrhalbmesser a

$$\tau = 0{,}0260\,\varrho u^2\left(\frac{\nu}{u a}\right)^{1/4}. \tag{17}$$

1) In der Voraussetzung, daß $u = u_1\left(1 - \frac{r}{a}\right)^{1/7}$ ist, folgern wir aus dem Flüssigkeitsverbrauch in einer Zeiteinheit $u = 0{,}836\, u_1$. Ausführlicheres in unserer Abhandlung, Fußnote S. 253 r.

Digitized by Google

Nach allen diesen Umgestaltungen haben wir

$$q = \frac{0{,}0260\,\varrho u \lambda (\Theta - \Theta_1)}{\mu}\left(\frac{\nu}{ua}\right)^{1/5}$$

oder

$$q = 0{,}0260\, c\varrho u\,(\Theta - \Theta_1)\, R^{-1/5} \qquad (18)$$

wobei $R = \frac{ua}{\nu}$ die Reynoldssche Zahl ist.

Die Wärmeübergangszahl einführend, erhalten wir

$$q = \alpha\,(\Theta - \Theta_1),$$

wobei

$$\alpha = 0{,}0260\left(\frac{c\varrho ua}{\lambda}\right)^{1/5}\cdot\frac{\lambda}{a}. \qquad (19)$$

ist, da $\nu = \frac{\lambda}{c\varrho}$.

3. Wärmeaustausch in einer tropfbaren Flüssigkeit ($P + 1$).

Um die soeben erhaltenen Ergebnisse zum Wärmeaustausch in einer tropfbaren Flüssigkeit anzuwenden, muß man die Schwierigkeiten überwinden, die hier infolge davon auftreten, daß für diesen Fall keine Analogie zwischen den Differentialgleichungen (thermischen und hydrodynamischen) vorliegt. Diese Schwierigkeit ist leicht zu beseitigen bei folgender Annahme, nämlich, den Umstand berücksichtigend, daß die Zähigkeit nicht in den endgültigen Ausdrücken für Wärmeaustausch mit einbegriffen ist, ersetzen wir eine wirkliche Flüssigkeit durch eine fiktive (gedachte) Flüssigkeit, welche dasselbe λ und c besitzt, wie die wirkliche, jedoch solch eine Zähigkeit μ_1 hat, daß letztere die Prandtlsche Zahl in eine Einheit verwandelt, d. h. für diese fiktive Flüssigkeit

$$P_1 = \frac{\lambda}{c\mu_1} = 1 \qquad (20)$$

ist. Infolgedessen können wir jetzt mit Erfolg die Analogie zur Feststellung des Gesetzes für den Wärmeaustausch in einer Flüssigkeit mit der Zähigkeit μ_1 anwenden. Zweifellos werden Gl. (6) und (16) für diese Flüssigkeit gültig sein. Was jedoch die Schubspannung anbetrifft, so könnte man für dieselbe folgende Ausdrücke schreiben:

für die Platte

$$\tau = -\mu_1\frac{\partial u}{\partial y} = 0{,}0189\,\varrho u_1^2\left(\frac{\nu_1}{\delta u_1}\right)^{1/5},$$

für das Kreisrohr

$$\tau = -\mu_1\frac{\partial u}{\partial r} = 0{,}0260\,\varrho u^2\left(\frac{\nu_1}{au}\right)^{1/5}.$$

Nach einer ganzen Reihe von Umgestaltungen, identisch mit denen in den vorhergehenden Kapiteln, haben wir

$$Q = 0{,}0294\,\frac{\varrho\lambda u_1}{\mu_1}\left(\frac{\nu_1}{lu_1}\right)^{1/10}(\Theta - \Theta_1)\,F$$

und

$$q = 0{,}0260\,\frac{\varrho u\lambda}{\mu_1}\left(\frac{\nu_1}{au}\right)^{1/5}(\Theta - \Theta_1).$$

Um die endgültigen Ausdrücke für die Wärmeübergangszahl in einer tropfbaren Flüssigkeit zu erhalten, ersetzen wir μ_1 und ν_1 durch Werte $\mu_1 = \frac{\lambda}{c}$, wonach wir

$$\alpha = 0{,}0294\left(\frac{c\varrho lu_1}{\lambda}\right)^{1/10}\cdot\frac{\lambda}{l} \qquad (21)$$

(für eine Platte von der Länge l)

$$\alpha = 0{,}0260\left(\frac{c\varrho au}{\lambda}\right)^{1/5}\cdot\frac{\lambda}{a} \qquad (22)$$

(für ein Kreisrohr mit dem Halbmesser a) erhalten.

Da μ_1 in diesen Formeln nicht miteinbegriffen ist, können wir zweifellos annehmen, daß dieselben das Gesetz für den Wärmeaustausch nicht nur in einer fiktiven Flüssigkeit mit der Zähigkeit μ_1, sondern auch in einer wirklichen Flüssigkeit mit der Zähigkeit μ aufstellen.

4. Zusammenfassung.

Die von uns erhaltenen theoretischen Formeln (19) und (22) ergeben Resultate, die mit den Versuchen von Nusselt[1]) gut übereinstimmen. Letzterer erhielt bei der Untersuchung des Wärmeaustausches in Kreisrohren folgende empirische Formel:

$$\alpha = 0{,}0255\left(\frac{c\varrho au}{\lambda}\right)^{0{,}786}\cdot\frac{\lambda}{a}. \qquad (23)$$

Um unsere Ergebnisse mit der Formel von Nusselt und der theoretischen, auf Grund des Blasiusschen Gesetzes abgeleiteten Formel von Schiller[2])

$$\alpha = 0{,}0332\left(\frac{c\varrho au}{\lambda}\right)^{1/5}\cdot\frac{\lambda}{a} \qquad (24)$$

zu vergleichen, haben wir eine Figur in logarithmischem Maßstab zusammengestellt:

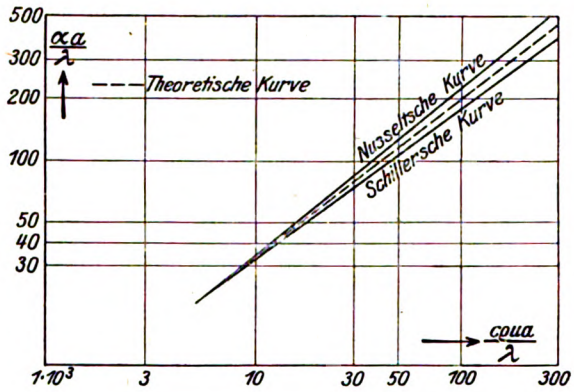
Aus dieser Figur ist ersichtlich, daß die von uns berechnete Kurve derjenigen von Nusselt näher liegt, als die Kurve von Schiller. Was

1) W. Nusselt, Der Wärmeübergang in Rohrleitung. Zeitschr. der Ver. d. Ing. 1909; W. Nusselt, Die Wärmeübertragung an Wasser im Rohr. Festschrift zur 100-Jahrfeier der Techn. Hochschule Karlsruhe 1925.

2) L. Schiller, Untersuchungen zum Wärmeübergangsproblem. Zeitschr. f. angew. Mathematik u. Mechanik **8**, 453, 1928. Koeffizient 0,0332 erhalten wir aus 0,0395, infolge Übergangs vom Durchmesser d zum Halbmesser a.

Digitized by Google

jedoch eine gewisse Abweichung unserer Kurve von der empirischen anbetrifft, so scheint es uns, daß diese Abweichung gewissermaßen durch den Umstand erklärt wird, daß Nusselt sich bei seinen Versuchen verhältnismäßig kurzer Rohre bediente, daß also bei seinen Messungen diejenigen Turbulenz-Wärmeträger eine gewisse Rolle spielten, die zusammen mit der heißen Flüssig-



keit aus dem Behälter zuströmten. Die praktische Zuverlässigkeit der Formeln (15) und (22) zu prüfen, ist uns bis jetzt noch nicht gelungen. Über Versuchsmaterial bezüglich dieser Frage verfügen wir auch nicht.

Alles oben Gesagte zusammenfassend, sehen wir, daß wir bei Untersuchungen, gestützt auf die Voraussetzung, daß die Geschwindigkeitsverteilung in der Grenzschicht nach dem Gesetz der 8. Wurzel der Wandentfernung verläuft, für den Wärmeaustausch in einer Flüssigkeit bei turbulenter Strömung Ergebnisse erhalten, die besser den Versuchen entsprechen, als dieses der Fall ist bei der Voraussetzung, das die Geschwindigkeitsverteilung nach dem Gesetz der 7. Wurzel (Blasiussches Gesetz) vor sich geht.

(Eingegangen 5. Februar 1929.)

Der Einfluß allseitigen Druckes auf die metallische Leitfähigkeit in tiefer Temperatur. (Kupfer.)

Von H. J. Seemann.

1. Zweck der Untersuchung.

Das Wesen des metallischen Zustandes und der metallischen Leitfähigkeit ist trotz des wertvollen Fortschrittes, den die neue, auf der Quantenstatistik beruhende theoretische Behandlungsweise von Sommerfeld und seinen Schülern gebracht hat, noch immer so unerschlossen wie früher. Bei dieser Sachlage ist es nach wie vor angebracht, durch systematische Erweiterung des Beobachtungsmaterials neue theoretische Fragestellungen anzuregen.

Von besonderer Bedeutung ist das Verhalten der metallischen Leiter unter verschiedenen äußeren Bedingungen, ein Arbeitsgebiet, in dem noch manche Lücke klafft. Während z. B. über den Einfluß allseitigen Druckes auf die metallische Leitfähigkeit im normalen Temperaturbereich in umfangreichen Arbeiten, insbesondere von Bridgman, ein nahezu vollständiges Tatsachenmaterial[1]) vorliegt, ist bisher über den Druckeffekt in tiefer Temperatur noch wenig bekannt.

Im Jahre 1912 untersuchten H. Kamerlingh-Onnes und B. Beckman[2]) den Druckeinfluß auf die Leitfähigkeit von Blei bei -183^0 und $-252{,}7^0$ C. Sie fanden bei Drucken bis 100 kg/cm² für den Druckkoeffizienten γ[3]) die Werte:

$$\gamma = -17 \times 10^{-6} \text{ bei } -252{,}7^0$$
$$\gamma = -22{,}5 \times 10^{-6} \text{ „ } -183^0$$

während nach Lisell:

$$\gamma = -14{,}4 \times 10^{-6} \text{ bei } 0^0 \text{ ist.}$$

Danach wird der Druckkoeffizient[4]) bei -183^0 zunächst größer, vermindert sich wieder bei $-252{,}7^0$, bleibt aber in beiden Fällen über dem Wert bei 0^0 C. Die Verfasser bezeichnen ihre Messungen als nicht hinreichend genau, um daraus sichere Schlüsse ziehen zu können.

In der Absicht, das Beobachtungsmaterial über den Einfluß allseitigen Druckes auf die metallische Leitfähigkeit für die tiefen Temperaturen zu ergänzen, habe ich vor einiger Zeit Versuche begonnen. Über die für Kupfer gewonnenen Ergebnisse, die zunächst als mehr qualitative zu betrachten sind, sei nachstehend unter Hervorhebung der Versuchsmethodik berichtet.

2. Zur experimentellen Bestimmung des Druckeffektes.

Die zahlenmäßige Erfassung des Einflusses allseitigen Druckes auf die metallische Leitfähigkeit macht wegen des um Größenordnungen überwiegenden Temperatureinflusses erhebliche Schwierigkeiten. So genügt z. B. für Kupfer eine Temperaturänderung von $0{,}05^0$, um die gleiche Widerstandsänderung hervorzubringen wie der

1) Vgl. Handb. d. Phys. **13**, 29ff.
2) Comm. Leiden 132b (1912).
3) $\gamma = \frac{\Delta w}{w \cdot p}$, wo Δw die Änderung des Widerstandes w unter dem Druck p ist.
4) Absolut gewonnen.

Digitized by Google

Druck von 100 kg/cm². Die Beseitigung des störenden Temperatureinflusses, die bei normaler Temperatur verhältnismäßig leicht gelingt, ist in tiefer Temperatur weit schwieriger.

Kamerlingh-Onnes und Beckman haben bei ihren Messungen einen Kryostaten benutzt, geben aber nicht an, welche Temperaturkonstanz mit diesem erreicht wurde. In der nachstehend beschriebenen Versuchsordnung wurde den Schwankungen des Temperaturbades in anderer Weise zu begegnen versucht.

3. Die Druckapparatur[1]).

Fig. 1 zeigt das Druckgefäß im Längsschnitt. Das schraffierte Stück stellt einen kreiszylindrisch aus dem Vollen gedrehten Stahlkörper dar (aus Böhlerschem Chrom-Siliziumstahl). Die untere weitere Bohrung u (10 mm Φ) dient zur Aufnahme der Versuchsspule, die engere Bohrung v (4 mm Φ) zur Durchführung der Stromzuführungsdrähte. Die Bohrung v verzweigt sich bei Z nach rechts und links zum Manometer und zur Druckbombe. Zur Verbindung der letzteren mit dem Druckgefäß dienen die Schraubenbolzen A und B (aus Zollernbronze von Kirchhoff-Berlin). Ein weiterer Schraubenbolzen C dient zur Herausführung der Stromzuführungsdrähte. Letztere gehen in der Bohrung i des Bolzens C durch eine Schicht von Idealgummischeiben, die oben durch eine Elfenbeinplätte E abgeschlossen und mittels der durch die Schrauben S angezogenen Brille Br dicht zusammengepreßt werden. Die Bohrung u wird durch eine Stahlplatte D mit Schraubenbolzen abgeschlossen. Die Abdichtung von D und der oberen Bolzen A, B und C geschieht durch Bleiringe. Das Druckgefäß erwies sich in dieser Ausführung bis zu Drucken von 200 Atm. sowohl in gewöhnlicher als auch in tiefer Temperatur vollkommen dicht.

Als Manometer diente ein Präzisionsmanometer von Schäffer und Budenberg. Der Druck wurde mittels Druckluft (in gewöhnlicher Stahlflasche) erzeugt.

4. Meßmethode.

Da mit kleinen Drucken bis zu 200 kg/cm² gearbeitet wurde — die indessen für die theoretische Übersicht durchaus genügen — mußte die Meßmethode möglichst empfindlich gemacht werden. Die Methode des übergreifenden Nebenschlusses mit Hilfe eines Differentialgalvanometers, die für den vorliegenden Zweck am naheliegendsten ist, erwies sich nach eingehenden Vorversuchen als nicht genügend empfindlich.

Es wurde daher die gewöhnliche Wheatstonesche Brückenschaltung angewandt, die sich nach mannigfachen Versuchen zu einer sehr empfindlichen Anordnung ausarbeiten ließ. Dazu wurde der Meßwiderstand X so groß gemacht, wie es sich bei den gegebenen Größenverhältnissen eben erreichen ließ. Er betrug bei Zimmertemperatur rund 1400 Ω und war aus dünnem

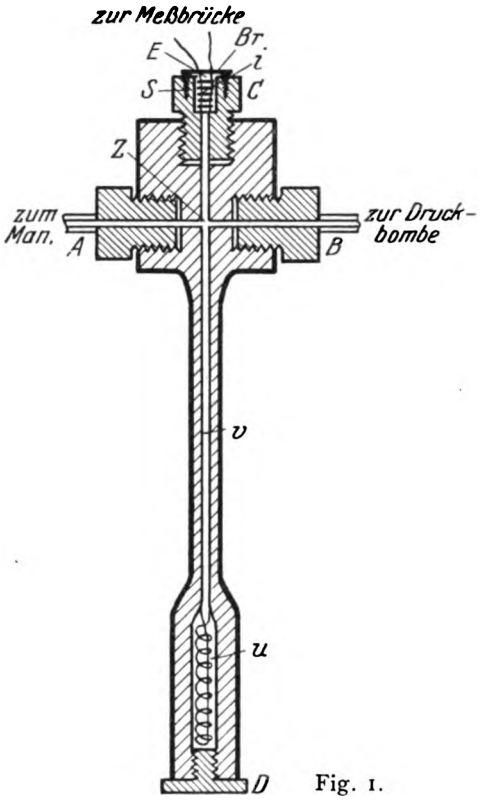


Fig. 1.

Kupferdraht (Vogel-Berlin) von 0,05 mm Φ gewickelt. Als Vergleichswiderstand W diente eine ebensolche Spule von nahe gleichem Widerstand. Das Verhältnis $\frac{X}{W}$ betrug rund 0,9916.

Die Verzweigungswiderstände wurden einem Stöpselwiderstandskasten entnommen und so gewählt, daß das Galvanometer (Siemensgalvanometer von 70 Ω System- und 1000 Ω äußerem Grenzwiderstand) mit dem Brückenwiderstand nahe aperiodisch war.

Die Druckkoeffizienten γ wurden aus den Widerstandsverhältnissen $\frac{X_0}{W}$ (X_0 Widerstand ohne Druck) und $\frac{X_p}{W}$ (Xp Widerstand unter dem Druck p) berechnet; dabei wurden die Widerstandsverhältnisse durch Interpolation aus ver-

1) Herrn Institutsmechaniker Goers möchte ich auch an dieser Stelle für seine verständnisvolle Beratung danken.

Digitized by Google

schiedenen Ausschlägen bei geringer Variation des einen Verzweigungswiderstandes ermittelt[1]).

Der nicht unter Druck gebrachte Vergleichswiderstand W befand sich ebenfalls in einem Stahlbehälter, von den gleichen Abmessungen wie der in der Figur abgebildete. Durch die dadurch vorgegebenen gleichen Wärmeleitungsbedingungen sollte erreicht werden, daß die beiden Widerstände X und W Schwankungen der Badtemperatur in gleicher Weise folgen konnten, um so das Verhältnis $\frac{X}{W}$ konstant zu halten. In welchem Maße dies gelang, ist weiter unten (Absatz 5b) ausgeführt.

Die ganze Versuchsanordnung befand sich in einem Zimmer von hinreichender Temperaturkonstanz.

5. Messung des Druckkoeffizienten.

a) bei 0^0 C.

Der Druckkoeffizient γ ergab sich aus einer größeren Anzahl von Messungen bei Druckem zwischen 50 und 150 kg/cm² zu:

$$\gamma = -2{,}14\,(\pm 0{,}013) \times 10^{-6}.$$

Dieser Wert weicht von dem von Bridgman gefundenen Druckkoeffizienten um ca. 6 Proz. ab[2]). Sieht man von Verschiedenheiten in der Reinheit des Versuchsmaterials sowie der Druckmessung ab, so wäre der hier etwas größer gefundene Druckkoeffizient im Einklang mit einem Befund von A. Michels[3]), nach dem der Druckkoeffizient im Bereich der von ihm untersuchten kleinen Drucke erheblich größer als bei nur wenig höheren Drucken ist. Danach wäre zu erwarten, daß bei etwas höheren Drucken der Koeffizient γ von Kupfer kleiner wird und dem Wert von Bridgman näherkommt.

Es sei noch bemerkt, daß der Druckkoeffizient nach meinen Messungen im Druckbereich von 50 bis 150 kg/cm² konstant ist — woraus der oben angegebene Mittelwert folgt — bzw. daß Änderungen noch in der Fehlergrenze liegen, während Michels für Platin z. B. in verhältnismäßig geringen Druckbereichen (von 50 kg/cm²) erhebliche Verschiedenheiten des Druckkoeffizienten angibt. Es ist indessen sehr wohl möglich, daß für die einzelnen Metalle diese Druckbereiche verschieden groß sind.

Jedenfalls ist diese Frage[4]) für die Theorie von Bedeutung und bedarf noch eingehender Untersuchung.

Von der von Michels behaupteten Hysteresiserscheinung[1]) des Widerstandes nach Druckbeanspruchung konnte ich mich bei meinen Versuchen nicht überzeugen.

b) bei -195^0 C.

Die Messungen wurden mit flüssigem Stickstoff ausgeführt. Das Niveau, bis zu welchem die Stahlgefäße eintauchten, wurde mittels einer besonderen Tropfvorrichtung (mittels Vakuumheber) konstant gehalten. Die Temperatur des flüssigen Stickstoffs wurde während der ganzen Versuchsdauer mit Platinwiderstandsthermometer kontrolliert. Es ergaben sich hierbei geringe Schwankungen, die aber die Messung des Druckkoeffizienten schon sehr störten. Insbesondere zeigten die Widerstandsverhältnisse $\frac{X_0}{W}$, die vor und nach der Druckbelastung gemessen sind, Verschiedenheiten, während die Verhältnisse $\frac{X_p}{W}$ recht konstant blieben.

Als Mittelwert der Messungen ergab sich für den Druckkoeffizienten γ bei -195^0 C der Wert:

$$\gamma = -5{,}17 \times 10^{-6}.$$

Dabei weichen einzelne Messungen von diesem Mittelwert bis zu 20 Proz. ab. Es zeigt sich also, daß die geringen Temperaturschwankungen nicht völlig ausgeschaltet werden konnten. Ausdrücklich sei aber bemerkt, daß der Gang der einzelnen Versuche eindeutig war.

Damit folgt, daß der Druckkoeffizient des elektrischen Widerstandes von Kupfer nach tiefen Temperaturen hin wächst, und zwar — nach den vorstehend gegebenen vorläufigen Messungen — auf das rund $2^1/_2$fache des Wertes bei 0^0C.

Mit Einschluß der Messungen von Kamerlingh-Onnes und Beckman möge die Vermutung ausgesprochen werden, daß der Druckkoeffizient des elektrischen Widerstandes der Metalle in tiefer Temperatur allgemein wächst.

Die Versuche werde ich mit dem Ziel der Gewinnung quantitativer Resultate, auch für andere Metalle, fortsetzen.

Ich danke verbindlichst der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für Bewilligung eines Forschungsstipendiums, ebenso Herrn Geheimrat Prof. Dr. E. Grüneisen für die Überlassung der Hilfsmittel seines Instituts.

1) Vgl. zu dem Meßverfahren W. Jaeger, Elektr. Meßtechnik (1922), S. 309ff.

2) γ (Bridgman) $= -2{,}01 \times 10^{-6}$, bei kleinen Drucken.

3) Ann. d. Phys. **85**, 770, 1928.

4) Im übrigen ist die Frage nicht neu. Von früheren Autoren sind bereits Formeln mit quadratischen Gliedern für die Abhängigkeit des Widerstandes vom Druck angegeben. Vgl. B. Beckman, Diss. Upsala 1911, S. 3.

1) l. c. S. 772.

Z. Zt. Marburg, den 20. März 1929.

(Eingegangen 25. März 1929.)

Digitized by Google

Über Kristallstruktur und Ferromagnetismus.

Von W. Schmidt.

Zu dem Bericht von Herrn O. v. Auwers über Kristallstruktur und Ferromagnetismus in Bd. 29 (1928), Heft 24, S. 921 möchte ich folgendes bemerken: Herr O. v. Auwers stellt sich die Frage, worin der Schlüssel des Ferromagnetismus zu suchen ist und schreibt auf S. 925:

„Zeichnet man die für die vorliegenden Überlegungen entscheidenden Atomabstände im α- und γ-Eisen über einer Temperaturachse auf

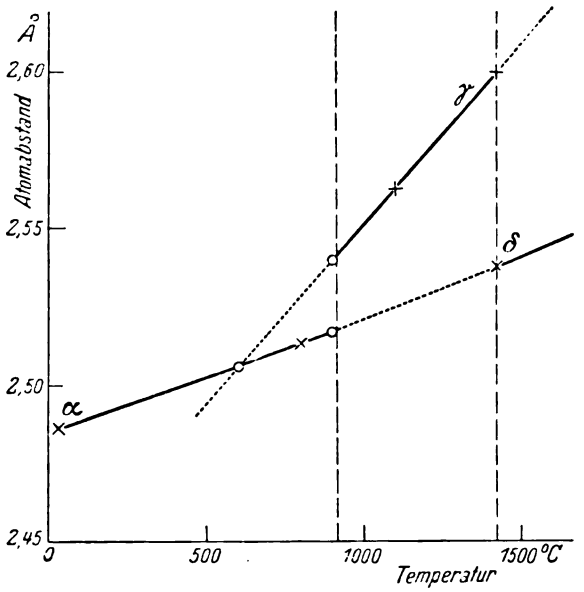


Fig. 1.

(Fig. 1), so schneidet die hypothetische Extrapolation der Kurve des γ-Eisens die des α-Eisens in deren Existenzgebiet bei etwa 610° C. Man könnte versucht sein, anzunehmen, daß bereits bei dieser Temperatur die α-γ-Umwandlung eintreten müßte. Tatsächlich erfolgt sie erst bei 901° C. Ebenso verschwindet der Magnetismus weder bei dieser noch bei jener Temperatur, sondern bei einem Mittelwert" (etwa bei 769° C). „Ferner: bei 1425° schlägt das k. f. Gitter des γ-Eisens wieder in das k. r. Gitter des α-Eisens um, das ist ziemlich genau die Temperatur, bei der der extrapolierte — mit den Beobachtungstatsachen übereinstimmende — Atomabstand des Eisens bei 1425° den Atomabstand des γ-Eisens erreicht hat, bei dem dieses stabil geworden ist (901° C)".

Ich möchte nun darauf hinweisen, daß diese Temperaturen und andere, in °abs. gemessen, anscheinend in einem einfachen Zusammenhang stehen, der sich durch die Gleichung

$$T = n \frac{T_s}{m}$$

wiedergeben läßt. Hierbei ist $m = 14$ und n eine ganze Zahl von 1 bis 13 und T_s die Schmelztemperatur von etwa 1803° abs.

Herr v. Auwers nennt die Temperaturen 610 (769) 901 und 1425° C oder 883, (1042), 1174 und 1698° abs. Bei den beiden letztgenannten Temperaturen treten Umwandlungen des Kristallgefüges ein, auch bei 1042° abs. ist ein Umwandlungspunkt festgestellt worden.

Der Temperaturbeiwert des elektrischen Widerstandes des reinen Eisens hat bei 1023° abs. eine Spitze. Nach Versuchen von Goerens und Mailänder zeigen verschiedene Eisensorten von etwa 253° abs. bis 213° abs. einen Sprung in der Einschnürspannung. Ein eigenartiges Verhalten von Eisenstäben hat man bei etwa 373° abs. gefunden; Werden solche Stäbe nach dem von O. Föppl ausgebildeten Verfahren durch Drehschwingungen beansprucht und erwärmen sie sich dabei auf etwa 100° C, so zeigen sie eine unbegrenzte Haltbarkeit. Überlastete Probstäbe verlieren ihre bleibende Dehnung, wenn man sie in siedendes Wasser taucht. Dr.-Ing. Traeger hat Unstetigkeiten in der Wärmedehnung bei Kohlenstoffstählen bei 368, 504 und 568° abs. festgestellt. Curie fand bei 1553° abs. ein plötzliches Ansteigen der Magnetisierbarkeit. Die hier genannten Temperaturen, die ich als Schriftleiter gesammelt habe, sollen nun den Werten

$$T = \frac{n\,T_s}{14}$$ gegenübergestellt werden.

n	$T°\,\text{abs} = \frac{n\,T_s}{14}$	
1	128,8	—.
2	257,6	Sprung in der Einschnürspannung bei 253 bis 213° abs. (Fig. 2 und 3.) Die kleineren Temperaturen sind vielleicht darauf zurückzuführen, daß die Unterkühlung beim Versuch zu kurze Zeit gewirkt hat.
3	386,4	Auffallendes Verhalten bei Drehschwingungsversuchen und von überlasteten Probestäben. Unstetigkeit in der Wärmedehnung bei 368° abs.
4	515,2	Unstetigkeit in der Wärmedehnung nach Traeger[1]) bei 504° abs.
5	644	—
6	772,8	—
7	901,6	Schnittpunkt der Atomabstandlinien, aufgetragen über

1) Traeger, Anlaßvorgänge in abgeschreckten Kohlenstoffstählen. Forschungsarbeiten des V. d. I., Heft 294.

Digitized by Google

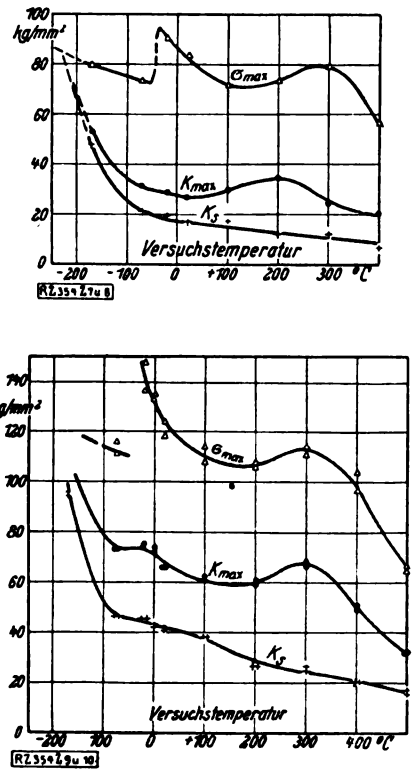


Fig. 2 und 3. Versuche von Goerens und Mailänder mit Elektrolyteisen (0% C) und Kohlenstoffstahl (1% C).

		der Temperatur nach v. Auwers bei 883° abs. Knick in den Einschnürspannungen und Einschnürungen nach Versuchen von Ludwik[1]) (Fig. 4), Punkt *C*.
8	1030,4	Verschwinden des Magnetismus bei etwa 1042° abs. Maximum des Temperaturbeiwertes des elektrischen Widerstandes bei 1023° abs. Umwandlungspunkt des Eisens bei 1042° abs.
9	1159,2	Umwandlungspunkt des Eisens bei 1174° abs.
10	1288	Wagerechte im Eisen-Kohlenstoff-Zustandsdiagramm bei 1273° abs.
11	1416,8	Wagerechte im Eisen-Kohlenstoff-Zustandsdiagramm bei 1418° abs.
12	1545,6	Curiepunkt bei 1553° abs.
13	1674,4	Umwandlungspunkt des Eisens bei 1674 bis 1698°abs. nach verschiedenen Angaben.
14	1803	Schmelzpunkt des Eisens.

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure, **59**, 661, 1915.

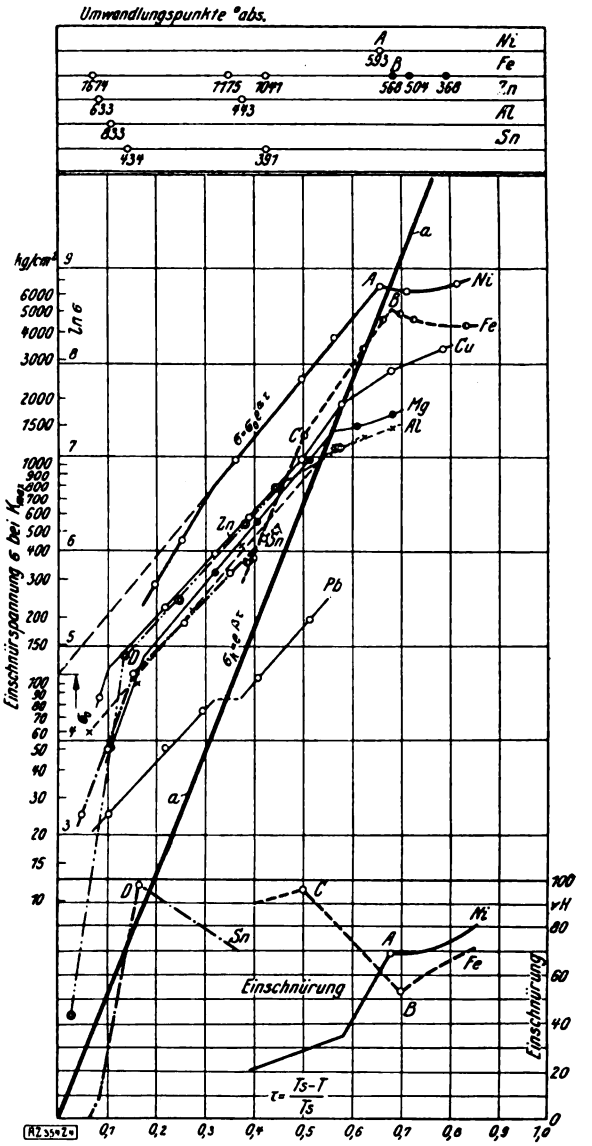


Abb. 4. Einschnürspannung σ verschiedener Metalle, Umwandlungspunkte und Einschnürung aufgetragen über $\frac{Ts\,T}{Ts}$ nach Versuchen von Ludwik. Ts = Schmelztemperatur, T = Versuchstemperatur.

Hiernach lassen die Temperaturen, bei denen diese Unstetigkeiten auftreten, eine Gesetzmäßigkeit erkennen.

Wenn das aber der Fall ist, so hätte man bei allen Versuchen mit Metallen, bei denen solche Erscheinungen zu erwarten sind, die

Digitized by Google

größte Sorgfalt auf die Temperaturmessung anzuwenden und sich gleichzeitig zu überzeugen, daß der stationäre Zustand jeweils erreicht ist, bevor man die Temperatur steigert oder senkt. Nach Versuchen von Traeger und nach den Erfahrungen mit Duralumin und ähnlichen Metallen können hierzu Tage erforderlich sein.

Auch ein zweiter Punkt ist wohl zu beachten: Wenn auch bei Nichteisenmetallen mit wesentlich kleinerer Schmelztemperatur als der des Eisens eine ebenso große Anzahl kritischer Temperaturen auftritt als beim Eisen, dann liegen sie ziemlich nahe beieinander, so daß derartige Versuche nicht nur wegen der langsamen Temperatursteigerung sondern auch wegen der großen Zahl der erforderlichen Versuchspunkte sehr viel Zeit beanspruchen müssen. Am Beispiele des Zinns soll dieses kurz erläutert werden: Zinn schmilzt bei T_s 504,9° abs., und Modifikationen sind bei 434 und 291° abs. nachgewiesen. Um nachzuprüfen, ob die Gleichung $\frac{n T_s}{m}$ auch hierbei gilt, bilde ich die Differenzen

$$\begin{aligned} 504{,}9 - 434 &= 1 \cdot 70{,}9 = 2 \cdot 35{,}45 \\ 434 - 291 &= 2 \cdot 71{,}5 = 4 \cdot 35{,}75 \\ 291 - 0 &= 4 \cdot 72{,}8 = 8 \cdot 36{,}4 \ . \end{aligned}$$

Man erkennt, daß auch in diesem Falle $m = 14$ sein kann, dann sind aber die Unterschiede der kritischen Temperaturen mit rund 36° sehr klein.

(Eingegangen 8. Februar 1929.)

Über die Süringsche Blitzaufnahme, sowie über einige neuere, vermeintliche Kugelblitzaufnahmen.

Von B. Walter.

Unter den schönen Bildern, welche O. Prochnow in seinem umfangreichen Illustrationswerke „Erdball und Weltall" (Hugo Bermühler Verlag, Berlin-Lichterfelde 1928) hat erscheinen lassen, befindet sich auf Tafel 90 und 91 auch eine bisher noch nicht veröffentlichte, von R. Süring in Potsdam stammende Blitzaufnahme, die in mehrfacher Hinsicht von Interesse ist. Mit den Erörterungen allerdings, welche Herr Prochnow in dem Texte seines Werkes an diese Aufnahme knüpft, kann ich mich nicht in allen Punkten einverstanden erklären; und im besonderen muß ich auch seinen Satz beanstanden, daß „die Betrachtung dieses Blitzes die bisher ziemlich klare Auffassung über die Natur des Blitzes merklich verwirrt hat". Da nun aber diese Auffassung im wesentlichen von mir herrührt[1]), so sehe ich mich veranlaßt, hier auf die Süringsche Aufnahme etwas näher einzugehen.

Ferner möchte ich bei dieser Gelegenheit auch noch, da ich von Fachgenossen mehrfach danach gefragt worden bin, meine Meinung über die auf den Tafeln 93, 94 und 160 des Prochnowschen Werkes wiedergegebenen photographischen Aufnahmen sagen, welche von dem Herausgeber als Kugelblitzaufnahmen bezeichnet und auch im Text mehr oder weniger ausführlich als solche beschrieben worden sind.

Was nun zunächst die Süringsche Blitzaufnahme anbetrifft, so wurde diese mit feststehender Kamera gemacht und zeigt außer einem starken, aus mehreren Teilentladungen bestehenden Blitz auch noch eine viel schwächere und anscheinend auch nur einfache Entladung, welche den Hauptblitz im Originalbilde ungefähr in der Mitte des letzteren überquert, mit dem Hauptblitz aber jedenfalls in keinem direkten Zusammenhang stand, so daß deswegen von ihm auch im folgenden nicht weiter die Rede sein wird.

Der Hauptblitz der Aufnahme ist nun zunächst in unserer Tafel IV in seiner ganzen Ausdehnung wiedergegeben, und zwar der größeren Deutlichkeit wegen in zwei Hälften in je etwa dreifacher Vergrößerung des Originals. Von den beiden Bildern stellt ferner Fig. 1 die obere und Fig. 2 die untere Hälfte des in der Aufnahme zur Abbildung gelangten Teiles der Blitzbahn dar. In der Tafel V ist ferner als Fig. 3 noch ein besonderer Abschnitt der Blitzbahn aus der Fig. 2 der Tafel IV in ungefähr zwölffacher Vergrößerung des Originals wiedergegeben, da von diesem Abschnitt in den Prochnowschen Erörterungen im besonderen die Rede ist.

Die Entfernung der Einschlagstelle des Blitzes betrug nach der Angabe Prochnows 500 m, nach Herrn Sürings brieflicher Mitteilung aber „wohl richtiger" 470—480 m, so daß ich in der Folge mit 475 m rechnen werde. Das Objektiv der Kamera hatte eine Brennweite von 15,15 cm, und seine Achse soll bei der Aufnahme um rund 10° gegen den Horizont geneigt gewesen sein, was mir auch von Herrn Süring bestätigt wurde.

Aus dieser Neigung der Kameraachse in Verbindung mit der von ihm angenommenen Entfernung der Einschlagstelle berechnet nun Herr Prochnow für die Mitte des in der Aufnahme zur Abbildung gelangten Teiles der Blitzbahn eine Höhe von 90 m über dem Erdboden. Nach

1) B. Walter, Physik. Zeitschr. **3**, 168, 1902; **13**, 1082, 1912; **19**, 273, 1918; Ann. d. Phys. **10**, 393, 1903; **18**, 863, 1905; **19**, 1032, 1906; Jahrb. d. Hamb. wiss. Aust. **20**, 1903 und **27**, 1909.

Digitized by Google

meiner Ansicht muß jedoch die Achse der Süringschen Kamera erheblich stärker gegen den Horizont geneigt gewesen sein, als dieser Beobachter annimmt. Dies folgt nämlich daraus, daß in der Aufnahme nichts vom Gelände zu sehen ist, was sonst der Fall sein müßte. Um dies näher zu zeigen, sei in der Fig. 4 des Textes O der optische Mittelpunkt des Kameraobjektivs, COF seine Achse und AB ein Vertikaldurchschnitt durch die Mitte der photographischen Platte, so daß also $AB \perp OC$ und $OC = 15{,}15$ cm, da die Platte natürlich auf Unendlich eingestellt war. Der Punkt C unserer Figur entspricht ferner der

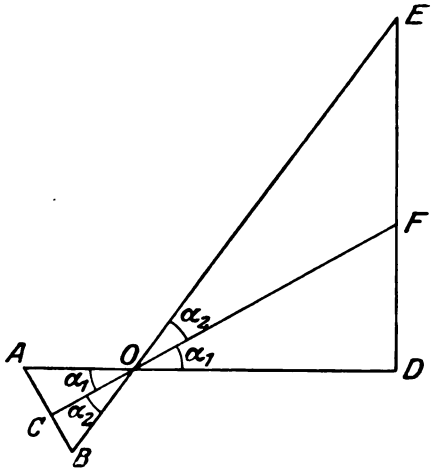


Fig. 4.

Mitte der Platte, die Punkte A und B sollen dagegen nicht die Enden ihrer vertikalen Mittellinie darstellen; sondern es sollen die beiden Strecken AC und BC die senkrechten Entfernungen der beiden Enden des Blitzes von der durch C gehenden horizontalen Mittellinie der Platte bedeuten.

Nach den Ausmessungen des mir von Herrn Süring freundlichst übersandten Diapositivs seiner Aufnahme ist nun hierin $AC = 8{,}7$ cm und $CB = 6{,}9$ cm, so daß sich zunächst der Winkel $AOC = \alpha_1 = 29^0\,50'$ ergibt. Da nun aber, wie gesagt, in der Aufnahme vom Gelände nichts zu sehen ist, d. h. die Linie AOD zum mindesten die Neigung 0^0 gegen den Horizont gehabt haben muß, so muß mithin die der Kameraachse OF mindestens $29^0\,50'$ gewesen sein. Mit diesem Winkel FOD ergibt sich nun aber für die der Plattenmitte C entsprechende Stelle der Blitzbahn eine erheblich größere Höhe als von Herrn Prochnow berechnet wurde; denn, wenn beispielsweise der Blitz genau senkrecht zur Erde gegangen wäre, so wird diese Höhe, wenn in unserer Figur D den Ort der Einschlagstelle bedeutet, $> FD = OD \operatorname{tg} \alpha_1 = 475 \cdot 0{,}573 = 272$ m, d. h. mindestens dreimal so groß wie der Prochnowsche Wert.

Die Gesamthöhe des in der Aufnahme zur Abbildung gelangten Teiles der Blitzbahn würde sich ferner mit der letztgenannten Annahme $> ED = OD \cdot \operatorname{tg}(\alpha_1 + \alpha_2) = 660$ m ergeben, so daß wir es also hier schon mit recht beträchtlichen Höhen über dem Erdboden zu tun haben. Wir werden sehen, daß dieser Umstand für unsere späteren Betrachtungen immerhin von einiger Bedeutung ist.

Herrn Prochnow fällt nun bei unserem Blitzschlag zunächst die Tatsache auf, daß seine einzelnen Teilentladungen viel weniger parallel miteinander verlaufen als bei anderen Aufnahmen dieser Art, wobei er vor allem an diejenige von H. Kayser (Ber. d. Berliner Akad. vom 27. Nov. 1884 und Wied. Ann. **52**, 131, 1885, sowie an die von mir in den Ann. d. Phys. **19**, 1032, 1906 wiedergegebene und auch ausführlich beschriebene Aufnahme von G. Rümker denkt. Auch diese beiden Blitzbilder wurden nämlich mit feststehender Kamera erhalten; und die Tatsache, daß in ihnen — ebenso wie in dem Süringschen — die einzelnen Teilentladungen des betreffenden Blitzes deutlich voneinander getrennt erscheinen, wird nach allgemeiner Annahme darauf zurückgeführt, daß ein starker Wind die ganze Blitzbahn im Verlaufe der Entladung um ein entsprechendes Stück zur Seite geweht hat.

Um nun aber die erwähnte geringere Parallelität der einzelnen Teilentladungen des Süringschen Blitzes zu erklären, macht Herr Prochnow die m. E. unnötige und auch aus elektrischen Gründen unmöglich erscheinende Annahme, daß die fünf starken Teilentladungen, welche die in den Tafelbildern 1—3 links gelegene Hauptentladung des Blitzes bilden, nicht nacheinander sondern gleichzeitig erfolgt seien. Eine Bestätigung dieser Annahme sieht er ferner darin, daß an der in unserer Fig. 3 (Tafel V) durch die beiden oberen Pfeile angezeigten Stelle der Blitzbahn anscheinend eine Querverbindung zwischen jenen Teilentladungen stattgefunden hat.

Nun ist aber diese Querverbindung doch sicher nur eine scheinbare, nämlich offenbar dadurch hervorgerufen, daß die betreffenden Teilentladungen — eben wegen ihrer mangelhaften Parallelität, sowie auch wegen ihrer verhältnismäßig großen Breite — sich hier in der Figur zufällig sämtlich unmittelbar neben bzw. übereinander projiziert haben. Dies wurde hier übrigens auch noch durch den Umstand begünstigt, daß die beiden in der Aufnahme am weitesten nach rechts gelegenen dieser fünf Teilentladungen, die sonst fast auf der ganzen Länge des in der Aufnahme sichtbaren Teiles der Blitzbahn zusammengefallen sind, gerade an dieser Stelle deutlich voneinander getrennt erscheinen. Denn daß es sich hierbei tatsächlich um zwei

Digitized by Google

und nicht bloß um eine Teilentladung handelt, sieht man besonders deutlich auch noch an der in der Fig. 3 durch den unteren Pfeil bezeichneten Stelle.

Die in Rede stehende scheinbare Querverbindung an der ersteren Stelle der Bahn unseres Blitzes erklärt sich also zwanglos aus der mangelhaften Parallelität der fraglichen Teilentladungen; und es besteht daher auch kein Grund, daran zu zweifeln, daß auch diese Teilentladungen — wie stets bei meinen vielen mit bewegter Kamera aufgenommenen ähnlichen Blitzen — zeitlich nacheinander erfolgt sind. Die zeitliche Reihenfolge derselben läßt sich ferner — auch ohne daß die damals herrschende Windrichtung bekannt zu sein braucht — schon aus der Struktur der sechsten Teilentladung unseres Blitzes entnehmen, die in unseren Bildern im allgemeinen rechts neben den fünf oben erwähnten starken Teilentladungen desselben verläuft. Diese sechste Teilentladung zeichnet sich nämlich von den übrigen Entladungen unseres Blitzes durch zahllose seitliche Anhängsel aus (s. besonders auch Fig. 3), die im Bilde von ihrer zugehörigen linienförmigen „Anfangsentladung" aus sämtlich von links nach rechts verlaufen, so daß aus der später zu erörternden Natur dieser Anhängsel folgt, daß auch die Richtung des Windes sowie auch der Verlauf der Zeit in unserer Aufnahme in der gleichen Richtung anzunehmen ist. Für die Windrichtung wird dies tatsächlich durch die brieflichen Angaben des Herrn Süring bestätigt, da danach das Objektiv der Kamera bei der Aufnahme nach SSE gerichtet war und der Wind aus E — in unserer Aufnahme also von links — kam.

Was nun aber die Erklärung der mangelhaften Parallelität der einzelnen Teilentladungen unseres Blitzes angeht, die sich ja übrigens mit besonderer Deutlichkeit auch bei den drei letzten, schwächeren Teilentladungen desselben zeigt, so ist diese offenbar einfach in einer sehr großen Ungleichmäßigkeit des Windes in den hier in Frage kommenden Teilen der Atmosphäre zu suchen. Daß ferner diese Ungleichmäßigkeit bei unserer Aufnahme erheblich größer war, als bei den beiden andern obengenannten Aufnahmen, der Kayserschen und der Rümkerschen, dürfte seinen Grund zum Teil auch darin haben, daß wir es hier mit viel höher gelegenen Teilen der Atmosphäre zu tun haben als bei diesen. Das obere Ende des in den betr. Aufnahmen sichtbaren Teiles der Blitzbahn ragt nämlich bei der Süringschen nach dem Obigen bis zu etwa 700 m empor, während nach den Angaben Kaysers diese Höhe bei seinem Blitz höchstens 240 m betragen haben kann; und auch bei dem Rümkerschen Blitz dürfte diese Höhe geringer als 300 m gewesen sein.

Immerhin ist aber der hauptsächlichste Grund für die mangelhafte Parallelität der einzelnen Teilentladungen des Süringschen Blitzes nach meiner Ansicht doch in einem besonders unregelmäßigen Zustand der Atmosphäre zur Zeit dieser Entladung zu suchen; und hierin scheint mir nun auch gerade die besondere Bedeutung dieser Aufnahme zu liegen, so daß es wohl gerechtfertigt ist, wenn wir hier noch etwas näher auf diese Verhältnisse eingehen.

Zunächst ist nun hierzu noch zu erwähnen, daß für unsere Erklärung der mangelhaften Parallelität der Teilentladungen dieses Blitzes auch noch der Umstand spricht, daß die Abweichungen von der Parallelität bei ihm um so größer werden, je höher hinauf wir in der Blitzbahn gehen; denn während z. B. die drei letzten Teilentladungen in der unteren Hälfte unseres Blitzbahnstückes (s. Fig. 2 der Tafel IV) noch fast überall deutlich getrennt nebeneinander verlaufen, kann man in der oberen Hälfte desselben (Fig. 1) mehrere solcher scheinbarer „Querverbindungen" beobachten; und am obersten Ende dieser Figur treten sogar die drei letzten schwächeren Teilentladungen, die sonst im Bilde überall rechts von den oben erörterten sechs Hauptentladungen des Blitzes liegen, für ein beträchtliches Stück der Bahnlinie nach links hinüber, was von unserem Standpunkte aus natürlich so zu verstehen ist, daß hier in diesem Augenblick ein rasender Wirbelwind stattgefunden hat. Dieselbe Erscheinung in noch viel größerem Ausmaße zeigt übrigens auch schon die Aufnahme von Fr. Klingelfuß in den Ann. d. Phys. 10, Tafel I, 1903, wo sie sich aber auch augenscheinlich in unmittelbarer Nähe der Gewitterwolke abgespielt hat.

Um nun aber weiter auch noch einige Zahlenwerte über die Größe der Ungleichmäßigkeit der Windbewegung an einigen besonders hervortretenden Stellen unseres Blitzes zu erhalten, wollen wir zunächst in Fig. 1 der Tafel IV die etwas oberhalb der Mitte dieser Figur gelegene Stelle, wo seine drei letzten Teilentladungen scheinbar zusammenfallen, mit der im Bilde etwa 10 mm höher gelegenen Stelle vergleichen, wo ihr Abstand verhältnismäßig groß ist und etwa 4 mm beträgt. Mit Rücksicht darauf, daß wir es hier mit einer etwa dreifachen Vergrößerung des Originalbildes zu tun haben, ergeben sich nun hieraus mit den angegebenen Werten der Entfernung der Einschlagstelle und der Brennweite des Kameraobjektivs in der Natur Abstände von bzw. 10 und 4 m, d. h. es lagen zunächst die beiden in Betracht gezogenen Stellen der Blitzbahn in der Natur in einem Abstand von nur 10 m übereinander. Und, während nun an der unteren dieser beiden Stellen die drittletzte und

Digitized by Google

letzte Teilentladung sich für den Beobachter direkt aufeinander projizierten, lagen sie an der oberen Stelle für ihn in der Natur 4 m voneinander entfernt.

Nehmen wir dann weiter mit Prochnow an, daß die Dauer des ganzen Blitzschlages $^1/_2$ Sekunde betrug, so daß dann also die Zeit zwischen seiner drittletzten und letzten Teilentladung etwa 0,2 Sekunde betragen haben würde, so besagt der oben zuletzt berechnete Abstand von 4 m, daß der Wind an der oberen der beiden hier betrachteten Stellen der Blitzbahn diese in dem fraglichen Augenblick senkrecht zur Blickrichtung zum mindesten mit einer Stärke von $\frac{4}{0{,}2} = 20$ m/sec nach rechts hin verweht haben muß, während 10 m darunter überhaupt keine Verschiebung in der genannten Richtung stattfand. Erwähnt sei hierbei noch, daß die fragliche Stelle in dem Süringschen Diapositivabdruck etwa 13 cm von dem untersten Ende seines Blitzbahnstückes entfernt war, woraus unter den unserer Fig. 4 zugrunde liegenden Annahmen folgt, daß die Stelle in der Natur zum mindesten in 490 m Höhe über dem Erdboden gelegen hat.

Erheblich größer ergibt sich nun aber die Ungleichmäßigkeit der Windbewegung noch für das oberste Ende des in der Süringschen Aufnahme abgebildeten Stückes seines Blitzes, wo sich, wie bereits erwähnt, eine starke Wirbelbewegung des Windes zeigt. Mißt man nämlich hier den Abstand der ersten und letzten Teilentladung an den beiden Stellen, wo die letztere bzw. am weitesten nach rechts und am weitesten nach links von der ersteren gelegen ist, so hat man, um den Unterschied der Windbewegung an diesen beiden Stellen zu erhalten, die genannten beiden Abstände zu addieren und findet dann, wenn man wieder die Dauer des ganzen Blitzes zu $^1/_2$ Sekunde annimmt, in ähnlicher Weise wie oben, daß der fragliche Unterschied in diesen beiden nur etwa 20 m übereinander liegenden Luftschichten in der genannten halben Sekunde fast 40 m/sec betragen oder genauer, daß der Wind an den oberen der beiden Stellen eine Geschwindigkeit von über 25 m/sec von links nach rechts und an der unteren Stelle eine solche von etwa 15 m/sec in entgegengesetzter Richtung gehabt haben muß. Dabei handelt es sich ferner in allen diesen Fällen um Mindestwerte; denn einesteils können wir aus derartigen Aufnahmen natürlich nur die senkrecht zur Beobachtungsrichtung gelegenen Komponenten der Windstärke entnehmen, und andernteils dürfte auch die Dauer unseres Blitzes erheblich geringer als $^1/_2$ Sekunde gewesen sein. Die von Herrn Prochnow bei seinen entsprechenden Rechnungen angenommene Zeitdauer unseres Blitzes von $^1/_2$ Sekunde stellt nämlich ungefähr den Maximalwert dar, welcher bisher von mir für die Dauer eines Blitzschlages gemessen wurde. Richtiger dürfte es aber doch wohl sein, hierbei mit einem Mittelwert zu rechnen; und deswegen glaube ich, daß man mit $^1/_4$ Sekunde der Wirklichkeit näher kommt. Mit diesem Wert würden sich nun aber die oben angegebenen Werte der Windstärke bzw. des Windstärkenunterschiedes sämtlich verdoppeln, so daß wir z. B. bei dem am oberen Ende unseres Blitzbahnstückes aufgetretenen Wirbelwind für die beiden in nur 20 m Abstand übereinander gelegenen Luftschichten in dem fraglichen Augenblick auf eine Relativgeschwindigkeit des Windes von etwa 80 m/sec senkrecht zur Aufnahmerichtung kommen würden.

Herr Prochnow meint allerdings bei Gelegenheit seiner in ähnlicher Weise angestellten Berechnungen, daß hier auf Grund der Anemometerbeobachtungen schon Windstärken von 20 m/sec ziemlich unwahrscheinlich seien; indessen ist hierbei doch zu berücksichtigen, daß einesteils ein Anemometer solche in Bruchteilen einer Sekunde auftretenden Windstärkeänderungen natürlich nicht mehr zu registrieren vermag, und daß andernteils, wie schon eingangs erwähnt wurde, das in der Süringschen Aufnahme sichtbare Stück der Blitzbahn ganz erheblich viel höher in die Atmosphäre hinaufragte als Herr Prochnow annahm. Denn daß in unmittelbarer Nähe der Gewitterwolke gelegentlich noch größere Wirbelbewegungen des Windes vorkommen, als sie nach dem Obigen hier bei unserem Blitz auftraten, dafür scheint mir zunächst die bereits oben angeführte Klingelfußsche Aufnahme den sicheren Beweis zu liefern; und im übrigen habe auch ich selbst schon vor vielen Jahren bei hellem Tage unmittelbar vor einem Gewitterausbruch in den sich zusammenballenden Wolken eine ähnliche starke Wirbelbewegung beobachtet, wie sie diese Aufnahme erkennen läßt.

Was sodann die schon oben erwähnte sechste Teilentladung unseres Blitzes mit ihren kurzen seitlichen Anhängseln angeht, die von oben bis unten hin annähernd gleichen Abstand voneinander besitzen, so haben wir es hier offenbar mit der gleichen Erscheinung zu tun, wie sie sich auch schon bei dem Kayserschen und besonders deutlich bei dem Rümkerschen Blitz zeigte. Dieselbe wurde von mir in meiner angeführten Beschreibung des letzteren als eine Schichtenbildung erklärt, wie sie ja besonders leicht bei Entladungen in Geißlerschen Röhren zu erhalten ist. Daß ferner diese Schichten in der Süringschen Aufnahme sehr viel unregelmäßiger verlaufen als in den anderen beiden genannten Aufnahmen, ist nach dem, was oben über die Ungleichmäßigkeit der Windbewegung

Digitized by Google

Fig. 1. Fig. 2.

B. Walter, Über die Süringsche Blitzaufnahme, sowie über einige neuere, vermeintliche Kugelblitzaufnahmen.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

Digitized by Google

Digitized by Google

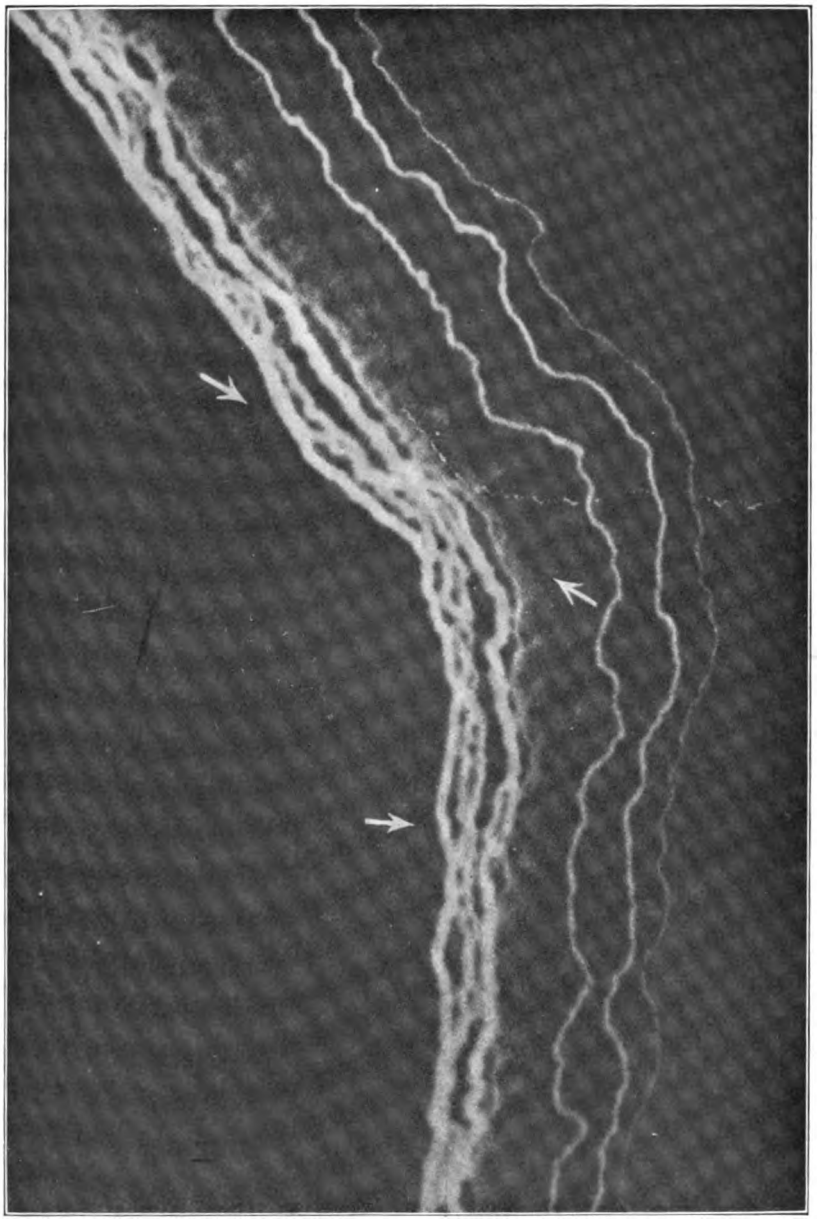


Fig. 3.

Digitized by Google

Digitized by Google

zur Zeit jenes Blitzschlages gesagt wurde, wohl nicht anders zu erwarten. Erwähnt möge hier aber doch noch werden, daß sich aus einer an der Süringschen Aufnahme vorgenommenen Abstandsmessung je zweier im Bilde unmittelbar nebeneinander liegender, möglichst gleichartig verlaufender Schichten dieser Art für deren Abstand in der Natur etwa 150 cm ergeben hat, während dieser Abstand bei dem Rümkerschen Blitz nur etwa 80 cm und bei dem Kayserschen sogar nur 35 cm betrug. Diese so erheblichen Unterschiede dürften wohl hauptsächlich durch den Unterschied der Luftverdünnung bedingt sein, welche zur Zeit der fraglichen Teilentladung in der Blitzbahn herrschte. Beim Süringschen Blitz nämlich mußte diese Verdünnung wegen der fünf starken, der fraglichen Entladung voraufgegangenen Teilentladungen einen besonders hohen Grad erreicht haben, während beim Rümkerschen Blitz jener Entladung nur eine und beim Kayserschen anscheinend überhaupt keine Teilentladung voraufging.

Die sehr starke Luftverdünnung, welche wir hiernach in dem Entladungskanal des Süringschen Blitzes annehmen müssen, mag übrigens auch dazu beigetragen haben, daß die einzelnen Teilentladungen dieses Blitzes in der Aufnahme um so viel weniger parallel zu einander verlaufen als bei den andern beiden genannten Blitzen.

Schließlich fällt Herrn Prochnow in der Süringschen Aufnahme in der Umgebung ihres Hauptblitzes noch „ein feiner, nicht strukturloser Lichtschleier" auf, „der seiner unregelmäßigen Breite und örtlichen Besonderheiten wegen nicht einfach als Lichthof der Platte angesprochen werden kann", und den er deshalb auf eine durch den Blitz in der umgebenden Luft hervorgerufene Lichterscheinung zurückführen zu müssen glaubt. Von diesem Schleier ist allerdings in unseren Tafel-Figuren, bei denen es mir hauptsächlich auf die Sichtbarmachung der einzelnen Teilentladungen des Blitzes ankam, so gut wie nichts zu sehen; sehr gut dagegen ist er auf der Tafel 90 des Prochnowschen Werkes herausgearbeitet.

Zu der Auffassung des Herrn Prochnow über die Natur dieses Schleiers habe ich nun jedoch zu bemerken, daß sich bei genauerer Durchsicht meiner zahlreichen Blitzaufnahmen ebenfalls eine gefunden hat, welche in dem den Hauptblitz umgebenden Lichtschleier ganz ähnliche, im Positiv helle Streifen zeigt, wie die entsprechende Gegend der Süringschen Aufnahme. Es ist dies das linke Bild des in der Tafel 31 dieser Zeitschrift, Bd. **13**, 1912 veröffentlichten stereoskopischen Bilderpaares, wo diese Streifen auch in der Reproduktion noch recht gut zu erkennen sind. Da nun aber in dem danebenstehenden zweiten Bild des Paares von diesen Streifen nichts zu sehen ist, so ist daraus doch wohl zu schließen, daß wir es hier nicht mit einer Erscheinung in der Natur zu tun haben, sondern, daß es sich dabei wahrscheinlich um eine jener zahlreichen Unregelmäßigkeiten handelt, wie sie ja beim photographischen Prozeß in so vielfacher Gestalt auftreten. Über die nähere Natur dieser Unregelmäßigkeit kann ich allerdings bis jetzt nichts Bestimmtes sagen, hoffe jedoch, später darauf zurückzukommen.

Im Anschluß an diese Bemerkungen über die Süringsche Blitzaufnahme möchte ich nun auf Anregung von dritter Seite hin auch noch kurz meine Ansicht über die drei in dem genannten Prochnowschen Werke veröffentlichten, von zwei Laien stammenden photographischen Aufnahmen sagen, die dessen Herausgeber als Kugelblitzbilder beschrieben hat.

Von diesen zeigt das auf Tafel 160 des Werkes wiedergegebene, in Niederwerth am Rhein aufgenommene Bild zunächst oben in den Wolken mehrere Blitze der gewöhnlichen Art und ferner in der Mitte des Bildes auf dunklem Hintergrund eine große Zahl von kraus durcheinander laufenden hellen Linien, deren Verlauf mit dem gewöhnlicher Blitze auch nicht die geringste Ähnlichkeit hat. Diese Linien zeigen aber doch — trotz ihrer scheinbar vollkommenen Regellosigkeit — darin eine gewisse Gesetzmäßigkeit, daß man zu mehreren der auf der linken Seite des Bildes verlaufenden, vielfach verschlungenen Linienzüge, rechts auf dem Bilde einen nahezu gleichartig verlaufenden Zug finden kann, während sich zu den in der Mitte des Bildes verlaufenden, allerdings nur spärlichen Linienzügen weder links noch rechts ein solcher entsprechender Linienzug zeigt.

Zu erwähnen ist hierbei ferner noch, daß die hellsten Stellen dieses Liniengewirres sich auch in dem Wasser des Rheins, welches sich auf dem unteren Teil des Bildes von links nach rechts hin erstreckt, wiederspiegeln.

Herr Prochnow hält nun auf S. 98 seiner Textdarlegungen diese verwickelten Liniengebilde für „eine Reihe von Kugelblitzbahnen verschiedener Form und Länge mit seltsamen Windungen in wechselnder Stärke" und auf dem Bild selbst wird noch bemerkt, daß „die Ähnlichkeit einzelner Bahnstücke sich als Wirkung gleichsinniger Spannungsänderungen erklärt".

Hierzu ist nun zu bemerken, daß eine ähnliche, natürlich ebenfalls von einem Laien herstammende „Kugelblitzaufnahme" schon im Jahre 1902 beträchtliches Aufsehen erregte und auch in vielen illustrierten Zeitschriften als solche ver-

Digitized by Google

öffentlicht, jedoch bald darauf von den Herren Baltin und Zschokke als das Bild mehrerer brennender Straßenlaternen erkannt wurde, auf welche der Photograph seine geöffnete Kamera beim Manipulieren mit derselben unvorsichtigerweise gerichtet hatte, so daß jede dieser Laternen — entsprechend den natürlich ganz regellosen Hin- und Herbewegungen der Kamera — auf der Platte einen ebenso regellosen Linienzug aufzeichnete, wobei aber andererseits doch alle diejenigen Laternen, welche bei ein und derselben Hin- und Herbewegung der Kamera in ihrem Gesichtsfeld lagen, dann auch alle den gleichen Linienzug hervorbrachten, so daß also die Platte je nach der Anzahl der hierbei in Frage kommenden Laternen eine mehr oder weniger große Zahl solcher unter sich nahezu paralleler, aber sonst vollkommen regelloser Linienzüge zeigte (s. phot. Mitt. 1902, Nr. 21 und Prometheus, 1903, Nr. 691).

In der Zwischenzeit wurden ferner auch mir selbst noch zwei weitere solcher vermeintlicher Blitzaufnahmen zur Begutachtung unterbreitet, auf Grund der Ausführungen der genannten beiden Verfasser aber natürlich auf den ersten Blick als Straßenlaternenbilder erkannt, da auch diese Aufnahmen den soeben beschriebenen, so überaus charakteristischen Verlauf ihrer einzelnen Linienzüge zeigten.

Nach diesen Ausführungen dürfte es nun ohne weiteres klar sein, daß auch die oben beschriebenen komplizierten Linienzüge auf Tafel 160 des Prochnowschen Werkes von mehreren am jenseitigen Ufer des Rheins brennenden Lichtquellen — und zwar wahrscheinlich ebenfalls Straßenlaternen — herrührten, deren Lichter bei den regellosen Hin- und Herbewegungen der geöffneten Kamera entsprechend regellose Linienzüge auf die Platte zeichneten. Der hauptsächlichste Beweis für diese Auffassung liegt natürlich wieder darin, daß sich auch in dieser Aufnahme mehrere solche, an verschiedenen Stellen der Platte auftretende Linienzüge zeigen, die trotz ihrer sonstigen Regellosigkeit doch unter sich in allen Einzelheiten nahezu vollständig übereinstimmen. Eine genauere Besichtigung des Bildes zeigt ferner, daß es sich hier im wesentlichen um die Bilder zweier, am jenseitigen Rheinufer brennender und soweit voneinander entfernter Lichtquellen handelte, daß ihre beiden gleichzeitig auf der Platte entworfenen Bilder nahezu um die ganze Plattenbreite voneinander entfernt waren.

Aus letzterem Umstande erklärt es sich nämlich, daß die in der Mitte der Aufnahme sichtbaren Linienzüge dieser Art kein entsprechendes Gegenstück im Bilde haben; denn diese wurden offenbar bei einer Bewegung der Kamera erhalten, bei welcher das Licht der einen der genannten beiden Lichtquellen auf mittlere Teile der Platte, das der anderen dann aber über den Rand derselben hinausfiel.

Daß es sich endlich bei den fraglichen beiden Lichtquellen auch hier wahrscheinlich um Straßenlaternen handelte, folgt aus dem von Herrn Prochnow angegebenen Umstand, daß sich aus der Entfernung der kräftiger abgebildeten Stellen dieser Linienzüge von ihren Spiegelbildern im Flusse errechnen läßt, daß die Bahnen dieser „Kugelblitze" nur wenige Meter über dem Rhein verliefen; denn das entspricht ja der normalen Höhe einer Straßenlaterne.

Kann es also hiernach wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, daß auch die vermeintlichen Kugelblitzbahnen auf Tafel 160 des Prochnowschen Werkes nichts anderes als die mit bewegter Kamera erhaltenen Bilder mehrerer Straßenlaternen darstellen, so erklären sich nun m. E. auch die beiden anderen auf den Tafeln 93 und 94 des Werkes wiedergegebenen, ebenfalls als von Kugelblitzen herrührend beschriebenen Erscheinungen trotz ihres etwas verschiedenen Aussehens doch in ähnlicher Weise. Während es sich nämlich bei Tafel 160 um Lichtquellen handelte, die in großer Entfernung vom Beobachter brannten, und deren auf der bewegten Platte entworfene Bildlinien dementsprechend auch nur eine geringe Breite hatten, deutet die zum Teil große Breite der ebenfalls regellosen Linienzüge der beiden Aufnahmen der Tafel 93 darauf hin, daß hier eine oder mehrere sehr nahe Lichtquellen in Frage kommen, so daß es sich also hier von unserem Standpunkte aus vermutlich um Lichtquellen handelt, die sich in dem Beobachtungszimmer selbst befanden, und an denen sich der Beobachter mit seiner geöffneten Kamera ahnungslos vorbeibewegte. Die verschiedene Breite der auf den beiden Bildern sichtbaren hellen Streifen würde sich hiernach einfach aus der mehr oder weniger großen Entfernung erklären, in welcher sich der Beobachter bei seinem Vorbeigehen an der Lichtquelle von dieser befand; und hiermit stimmt auch überein, daß die breiten Streifen, die bei sehr geringem Abstande von der Lichtquelle erhalten wurden, in der auf Unendlich eingestellten Kamera wesentlich unschärfere Ränder zeigen als die schmalen, die bei größerer Entfernung aufgezeichnet wurden.

Eine besondere Erörterung verlangt allerdings noch der große helle Kreis in der einen Aufnahme der Tafel 93, der auf Tafel 94 nochmals in viermaliger, etwas verschieden starker Durchleuchtung des Originals abgebildet worden ist.

Das Zustandekommen desselben läßt sich nun von meinem Standpunkte aus beispielsweise so erklären, daß die Kamera im zunächst dunklen Zimmer mit geöffnetem Objektiv auf einem

Digitized by Google

Tische stand und dabei zufällig auf eine mit Milchglaskuppel umgebene elektrische Lampe gerichtet war, die aber zunächst noch nicht brannte. Die Lampe wurde dann, vielleicht nur um den Apparat zu holen, eingeschaltet und nach einigen Sekunden wieder ausgedreht. Diese Zeit genügte, um das kreisförmige Bild zu entwerfen, welches die Aufnahme zeigt. Berücksichtigt man ferner, daß nach Herrn Prochnows Angaben die Brennweite des Objektivs 7,5 cm und der Durchmesser des hellen Kreises im Originalbilde 1,5 cm betrug, so würde, wenn man den Durchmesser unserer Lampenkuppel zu 20 cm annimmt, ihr Abstand von der Kamera in dem fraglichen Augenblick 1 m gewesen sein.

Gegen diesen Erklärungsversuch wird man vielleicht einwenden, daß bei so kurzem Objektabstande die Ränder des Kuppelbildes nicht so scharf hätten werden können, wie sie auf der Prochnowschen Tafel 93 erscheinen, sondern sogar noch unschärfer hätten werden müssen als die des breiten hellen Streifens der gleichen Aufnahme, da dessen Breite doch erheblich geringer ist als der Durchmesser des hellen Kreises und daher der Streifen bei größerem Abstande von der Lampe entstanden sein muß als der Kreis. Hiergegen ist jedoch zu erwidern, daß es zunächst nicht nötig ist, daß Kreis und Streifen von derselben Lichtquelle herrühren, und daß ferner der Kreis augenscheinlich viel stärker belichtet wurde als der Streifen, so daß daher auch der Halbschatten am Rande des ersteren stark überbelichtet war und daher in der fraglichen, bei schwacher Durchleuchtung des Originals erhaltenen Kopie nahezu vollständig verschwinden mußte. In den auf Tafel 94 befindlichen, bei stärkerer Durchleuchtung der Platte erhaltenen Bildern des Kreises sieht man denn auch tatsächlich, daß der Rand desselben einen breiten Halbschatten hat.

Eine andere Möglichkeit wäre übrigens auch noch die, daß die Lichtquelle in diesem Falle nicht eine Lampenkuppel, sondern eine kreis- oder ellipsenförmige Mattglasscheibe war, wie sie häufig in den zum Korridor führenden Türen der Wohnzimmer angebracht werden, um dem Korridor mehr Licht zuzuführen. In unserem Falle müßte dann auf letzterem eine bestimmte Zeit lang ein Licht eingeschaltet gewesen sein, während das Wohnzimmer, in welchem sich die geöffnete und zufällig auf die Glasscheibe gerichtete Kamera befand, dunkel war. Bei dieser Annahme könnten dann auch die im Innern des hellen Kreises der Aufnahme sichtbaren Linien, welche Herr Prochnow in einer besonderen Textzeichnung wiedergibt, durch entsprechende Linienzüge auf der Glasscheibe entstanden sein.

Gegen die Prochnowsche Auffassung, daß es sich bei dem fraglichen hellen Kreise um das Bild einer Blitzkugel handeln soll, spricht m. E. zunächst schon der Umstand, daß man dann wegen der Größe des Kreises entweder auf eine unwahrscheinlich große Nähe oder bei Annahme einer größeren Entfernung auf eine ganz unwahrscheinliche Größe des Durchmessers der Kugel selbst geführt wird. Ferner müßte man dann auch annehmen, daß die Blitzkugel vollkommen still im Raume gestanden oder sich genau gradlinig auf die Kamera zu bewegt hätte, während alle genaueren Berichte über derartige Kugeln darin übereinstimmen, daß sich diese fast stets in einer mehr oder weniger regellosen Bewegung befanden.

Zusammenfassung.

Bezüglich der Süringschen Blitzaufnahme wird dargelegt, daß die einzelnen Teilentladungen derselben trotz der geringeren Parallelität, welche sie gegenüber denen anderer, ähnlicher Blitzaufnahmen zeigen, doch — wie auch sonst stets — zeitlich nacheinander erfolgt sein müssen, daß ferner jene geringere Parallelität durch große Unregelmäßigkeiten in der Bewegung des Windes in diesem Falle hervorgerufen wurde, und daß gerade darin das besondere Interesse dieser Aufnahme besteht. In dieser Beziehung verdient zumal die am oberen Ende des in der Aufnahme sichtbaren Stückes der Blitzbahn sich zeigende Unregelmäßigkeit Beachtung (s. Fig. 1, Tafel IV), die als durch einen heftigen Wirbelwind hervorgerufen angesehen wird.

Im zweiten Teil der Abhandlung wird dargelegt, daß es sich bei den von Laien herrührenden photographischen Aufnahmen, welche auf den Tafeln 93, 94 und 160 des in der Einleitung erwähnten, im übrigen sehr verdienstvollen Werkes von O. Prochnow „Erdball und Weltall" wiedergegeben und im Texte als Kugelblitzaufnahme beschrieben sind, höchst wahrscheinlich um die Bilder gewöhnlicher Lichtquellen (Straßenlaternen, Zimmerlampen u. dgl.) handelt, auf welche der betr. Photograph seine geöffnete Kamera unvorsichtigerweise gerichtet hatte und dabei mehrere unregelmäßige Bewegungen mit ihr ausführte.

Hamburg, Physikalisches Institut der Universität, im März 1929.

(Eingegangen 7. März 1929.)

Digitized by Google

VORTRÄGE VON DER TAGUNG DES GAUVEREINS SACHSEN-THÜRINGEN-SCHLESIEN DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN LEIPZIG AM 19. UND 20. JANUAR 1929.

R. Sängewald u. A. Weißberger (Leipzig), Dipolmomente und Konstitution einiger Molekeln.

Im Verfolg eines nach chemischen Gesichtspunkten aufgestellten Versuchsplanes wurden die Dipolmomente zunächst des Cyklohexans, Dioxans, Piperazins, Benzils und 44'-Diäthoxybenzils bestimmt. Die Stoffe wurden in einem dipolfreien Lösungsmittel (Benzol) gelöst, und es wurden bei verschiedenen Konzentrationen von einigen Molprozenten bis etwa 1 Molprozent Dielektrizitätskonstante, Dichte und optischer Brechungsindex dieser Lösungen ermittelt. Die Messungen erfolgten bei einer konstanten Temperatur von 25° C. Nach dem Formelsystem der Debyeschen Dipoltheorie für binäre Flüssigkeitsgemische wurde sodann durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung der von der Orientierung permanenter Dipole herrührende Anteil an der Gesamtpolarisation gefunden und daraus das Dipolmoment des gelösten Stoffes errechnet. Dipolmomente von $0{,}4 \times 10^{-18}$ sind bei dieser Methode von dem Dipolmoment 0 nicht mehr zu unterscheiden. Zur Messung der Dielektrizitätskonstanten wurden die Lösungen zum Dielektrikum eines vergoldeten Drehplattenkondensators gemacht, und es wurden dessen Kapazitätsänderungen durch einen parallel geschalteten Meßkondensator mit linearer Charakteristik kompensiert. Beide Kondensatoren bildeten die Kapazität eines elektrischen Schwingungskreises von Radiofrequenz, welcher zusammen mit einem zweiten gleichartigen Sender auf einen dritten Kreis einwirkt. In letzterem wurde auf das Verschwinden des in einem Lautsprecher hörbaren Schwebungstones durch Variieren des Meßkondensators eingestellt. Temperaturkonstanz wurde durch Einbau des Flüssigkeitskondensators in einen elektrisch geheizten Wasserthermostaten erreicht; alle Verschiebungen und Bewegungen von Apparatteilen während der Versuche wurden sorgfältig vermieden und auf eine absolute Fixierung gegen die geerdete Umgebung streng geachtet. Die Dichten wurden mit Pyknometer und mit genügender Genauigkeit auch mit einer Mohrschen Wage (System Kuhlmann) bestimmt, die Brechungsindizes mit einem heizbaren Abbeschen Refraktometer. Es ergaben sich als Dipolmomente für Cyklohexan $0{,}2 \times 10^{-18}$, für Dioxan $0{,}45 \times 10^{-18}$, für das leicht veränderliche Piperazin zunächst ein überraschend hoher Wert. Ferner für Benzil $3{,}2 \times 10^{-18}$, für 44'-Diäthoxybenzil $5{,}4 \times 10^{-18}$. Über den chemischen Versuchsplan der hiermit begonnenen Messungen und die aus ihnen zu ziehenden Schlüsse werden wir demnächst berichten. Es sei nur erwähnt, daß die Reinigung und die Fraktionierung des Dioxans unter Kontrolle seines Dipolmomentes und seiner anderen physikalischen Konstanten fortgesetzt wird, um festzustellen, ob dessen Molekül in einer cis- und einer trans-Konfiguration existiert. Von ihnen müßte die cis-Konfiguration ein elektrisches Moment haben, die trans-Konfiguration dagegen dipolfrei sein und damit ein vorzügliches Lösungsmittel für die Bestimmung elektrischer Momente von Substanzen darstellen, die sich bisher wegen ihrer geringen Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln einer einwandfreien Dipolmessung entziehen.

F. Jentzsch (Jena), Optische Versuche mit Röntgenstrahlen.

Seitdem man weiß, daß auch für Röntgenstrahlen ein Brechungsindex existiert, liegt es nahe, nach Anordnungen zu suchen, die eine optische Abbildung mittels Röntgenstrahlen verwirklichen.

Da aber der Brechungsindex nur wenig von Eins abweicht, auch keine großen Differenzen für verschiedene Medien auftreten, muß man wohl auf Linsen für Röntgenstrahlen verzichten. Die einfache Ablenkung durch ein Prisma ist zwar bequem zu realisieren, aber schon eine Übertragung des Fresnelschen Biprismas auf Röntgenstrahlen ist mir bisher nicht gelungen.

Etwas anders steht es mit der Spiegelung. Da der Brechungsindex kleiner als Eins ist, gibt es meist einen Grenzwinkel der Totalreflexion, nach der elementaren Beziehung $\vartheta^2 = 2(1 - n)$, wobei ϑ der Winkel zwischen Strahl und Oberfläche und n der Brechungsindex sind. Die Zahlenwerte von ϑ sind allerdings gering und liegen, solange man nicht im Vakuum arbeitet, meist unter 30'. Trotzdem schien es mir nicht aussichtslos, Versuche in dieser Richtung zu unternehmen.

Digitized by Google

I. Spiegelformen.

Als erstes denkt man natürlich daran, einen gewöhnlichen Hohlspiegel zu verwenden, dem man einen möglichst großen Krümmungsradius geben wird, um bei den erforderlichen kleinen Einfallswinkeln eine Abschattung der Mitte durch den Rand zu vermeiden, und die Abbildung etwa der Antikathode oder eines Blendspaltes durch ihn zu untersuchen. Das gelingt indes nicht, weil bei dem nahezu streifenden Strahleneinfall ein ganz außerordentlich hoher Grad von Astigmatismus auftritt, der jede Abbildung verschleiert. Nach bekannten Formeln[1]) gilt für den sog. Äquatorial- oder Sagittalschnitt

$$\frac{1}{a}+\frac{1}{b_s}=\frac{2\sin\vartheta}{r}=\frac{1}{f_s} \qquad (1)$$

und für die dazu senkrechten Strahlen des Meridional- oder Tangentialschnittes

$$\frac{1}{a}+\frac{1}{b_t}=\frac{2}{r\cdot\sin\vartheta}=\frac{1}{f_t}, \qquad (2)$$

wobei a den Abstand des stigmatisch vorausgesetzten Objektes vom Spiegel, b_s und b_t die Abstände vom Spiegel bis zu den an Stelle eines Bildpunktes auftretenden beiden Bildlinien und endlich f_s und f_t die sagittale bzw. tangentiale Brennweite bedeuten (gilt nur in erster Näherung). Die astigmatische Differenz

$$\Delta = l_s - l_t = \frac{2r\cdot\cos^2\vartheta}{(2\sin\vartheta - r/a)\cdot\left(2-\frac{r\sin\vartheta}{a}\right)} \qquad (3)$$

verschwindet nur für die trivialen, hier nicht brauchbaren Fälle $\vartheta = 90^0$ d. h. senkrechten Einfall oder $r=\infty$, d. h. ebener Spiegel.

Für unendlich weit entferntes Objekt wird der Abstand der beiden Brennlinien voneinander

$$\Delta = \frac{r}{2}\cdot\operatorname{cotg}\vartheta\cdot\cos\vartheta,$$

also für streifenden Einfall unendlich groß[2]). Für $\vartheta = 30'$ ergibt sich bereits $\Delta = 57{,}3\,r$, d. h. unerträglich viel, von der Ordnung einiger hundert Meter. Für endlichen Objektabstand kann man Gl. (3) mit Benutzung von (1) und (2) umformen in

$$\Delta = \frac{a^2 f_s\cdot\cos^2\vartheta}{(a-f_s)(a-f_t)}.$$

Beansprucht man ein reelles vergrößertes Bild, so muß augenscheinlich $a > f_s$ sein, da immer $f_s > f_t$ ist. Es wird also der Nenner stets positiv und $\Delta > f_s$, also jedenfalls auch einen sehr großen Wert annehmen.

Man sieht, daß ein sphärischer Hohlspiegel für eine Abbildung mittels Röntgenstrahlen nicht in Frage kommt.

Eine Beseitigung des Astigmatismus ist aber möglich, wenn man statt eines Kugelspiegels eine Fläche mit doppelter Krümmung verwendet. Aus technischen Gründen wird man zuerst an eine torische Fläche denken, wie sie durch Rotation eines Kreisbogens um eine nicht durch seinen Krümmungsmittelpunkt gehende Achse entsteht. Bezeichnen wir mit r_s und r_t die beiden Hauptkrümmungen dieses anastigmatischen Bildspiegels, so sieht man aus Gl. 1 und 2, daß $\frac{r_s}{r_t} = \sin^2\vartheta$ wird. Für $\vartheta = 30'$ wird $r_s = 0{,}76\cdot 10^{-4} r_t$. Sei also der eine Krümmungsradius $r_s = 1$ m/m, so wird der andere $r_t = 13{,}1$ m. Danach liegt es nahe, diesen Krümmungsradius $r_t = \infty$ zu machen, also einen zylindrischen Spiegel zu verwenden, zumal sich dieser leicht durch die innere Wandung eines gewöhnlichen graden Glasrohres realisieren läßt. Der allgemeine Ausdruck für den Astigmatismus an einem torischen Spiegel

$$\Delta = \frac{2a^2(r_s - r_t\sin^2\vartheta)}{(2a\sin\vartheta - r_s)\cdot(2a - r_t\sin\vartheta)}$$

geht für einen zylindrischen Spiegel über in:

$$\Delta = \frac{2a^2\sin\vartheta}{2a\sin\vartheta - r} = \frac{a^2}{a-f} = f\frac{(v+1)^2}{v},$$

so daß für das Glasrohr der Astigmatismus nicht ganz verschwindet. Dabei bedeutet v die Vergrößerung.

Legt man das Objekt, etwa eine Spaltöffnung, dicht auf die Mündung des Rohres zentriert auf, so ist augenscheinlich der Objektabstand $a = \frac{r}{\sin\vartheta} = 2f$. Wir haben also eine „Abbildung" im natürlichen Maßstabe. Es wird dann $\Delta = 4f$ eine Größe, die bei der Kleinheit der Winkel immer noch recht beträchtlich ist. Bringt man aber das Objekt dezentriert an, so läßt sich zwar die Vergrößerung beliebig steigern, gleichzeitig wächst aber der Astigmatismus noch viel schneller. Ein solches Spiegelrohr ist demnach für Vergrößerungszwecke nicht zu gebrauchen.

Derartige Versuche sind in der Tat mit einer Glasröhre von etwa 2,7 m/m lichter Öffnung, die allerdings erst durch besondere Spannfutter genau gerade gebogen werden mußte, ausgeführt worden. Eine scharfe Abbildung konnte

1) Z. B. A. Gleichen, Lehrbuch der geometrischen Optik, Teubner 1902, S. 46—47 oder Czapski-Eppenstein, Theorie der optischen Instrumente, 3. Aufl., Leipzig, Barth, 1925, S. 136.

2) Als Kuriosum sei erwähnt, daß bei immer größer werdendem Einfallswinkel ($i = 90^0 - \vartheta$) der Astigmatismus bei der Spiegelung an einer Kugelfläche so groß wird, daß man an einer freien Flüssigkeitsoberfläche noch den durch die Krümmung der Erde bewirkten Astigmatismus beobachten kann.

Digitized by Google

man natürlich nicht erwarten; es ergab sich aber doch am anderen Ende des Rohres sehr deutlich eine Vervielfachung der Intensität (ionometrisch gemessen) gegenüber derjenigen, die an jener Stelle ohne das Glasrohr zu messen war.

Man ist auf diese Weise imstande, die Röntgenstrahlen meterweit fortzuleiten, so lange, bis die Absorption der Luft eine Grenze setzt. Der ganze Versuch erinnert an das bekannte Vorlesungsexperiment mit dem leuchtenden Wasserstrahl. Nur muß hier, weil der Brechungsindex kleiner als Eins ist, die Verteilung der Materie umgekehrt sein wie dort. Wir haben hier also gewissermaßen einen leuchtenden Luftstrahl vor uns.

Um eine möglichst anastigmatische Abbildung zu erzielen, ging ich nun dazu über, zwei Spiegel zu kombinieren, nämlich einen konvexen und einen konkaven. Man kann dann nach bekannten Vorbildern die astigmatischen Fehler, die bei beiden Spiegeln entgegengesetztes Vorzeichen haben, gegeneinander kompensieren. Es liegt nahe, es zunächst einmal mit dem System aus zwei Kugelspiegeln zu versuchen, wie es zuerst von Ignatowsky 1906 angegeben worden ist und das seitdem zum Vorbild sämtlicher Spiegelkondensoren der Mikroskopie geworden ist. Insbesondere könnte man denken, den Spezialfall zweier konzentrischer Kugelspiegel[1]) zu verwenden, den ich bereits 1910 behandelte[2]). Im sichtbaren Strahlengebiet gelingt es leicht, derartige Spiegelsysteme als Mikroskopobjektive zu verwenden.

Will man aber ein solches Kugelspiegelsystem für Röntgenstrahlen passend machen, ist natürlich zu beachten, daß der Reflexionswinkel an beiden Spiegeln kleiner als der Grenzwinkel der Totalreflexion bleiben muß. Das ist zwar beim Konvexspiegel leicht zu erreichen, führt aber, wenn dasselbe auch beim Konkavspiegel der Fall sein soll, zu sehr kleinen Aperturwinkeln, die höchstens so groß wie der Grenzwinkel werden können.

Verlangt man größere Aperturwinkel, so muß man das Prinzip der zwei sich in ihren Fehlern kompensierenden Kugelspiegel verlassen. Man kann sich für diese Aufgabe z. B. an die bekannte Eigenschaft der logarithmischen Spirale erinnern, die wohl auch als Definition dieser Kurve dient, wonach die Verbindungslinie eines Kurvenpunktes mit dem Pol stets den gleichen Winkel mit der Tangente bildet. Ich habe schon 1918 Spiegel, die nach Art einer logarithmischen Spirale gebogen sind, als Polarisationsspiegel empfohlen[1]), auch damals bereits die Differentialgleichung für das räumliche Problem aufgestellt. Es konnte gezeigt werden, daß die Rotationsfläche der logarithmischen Spirale die einzige Rotationsfläche ist, die zugleich die Bedingung eines konstanten Reflexionswinkels erfüllt. Für die vorliegende Aufgabe könnte man also mit Benutzung zweier logarithmischer Spiralen, von denen die eine als konkaver, die andere als konvexer Spiegel benutzt wird, sehr große Aperturwinkel erreichen, und doch für sämtliche Strahlen die Reflexion unter dem Grenzwinkel der Totalreflexion erfolgen lassen. Es ist aber gar nicht nötig, daß alle Reflexionswinkel gleich groß sind, es wird nur verlangt, daß sie sämtlich kleiner als der Grenzwinkel bleiben. Infolgedessen braucht man das Spiegelobjektiv für Röntgenstrahlen nicht aus reinen Rotationsspiralen zusammenzusetzen, sondern gelangt zu etwas anderen für die technische Herstellung geeigneteren Flächen.

Näheres darüber möchte ich zur Zeit nicht ausführen, da inzwischen die weitere Frage aufgetaucht ist, aus welchem Material man die Spiegel herstellen soll.

II. Spiegelmaterial.

Wie wir sahen, ist bei dem anastigmatischen bisphärischen Spiegelsystem der Aperturwinkel etwa gleich dem Grenzwinkel der Totalreflexion, so daß man in diesem Fall schon des Auflösungsvermögens wegen bemüht sein wird, den Winkel ϑ zu vergrößern. Auch bei allen anderen Konstruktionen wäre es erwünscht, mit größerem Winkel zu arbeiten, da wegen der Kleinheit der Reflexionswinkel immer wieder neue technische Schwierigkeiten auftreten. Aus der Drude-Lorentzschen Dispersionstheorie folgt nun, daß der Brechungsindex im Röntgengebiet um so mehr von Eins abweicht, je niedriger die Frequenz, je größer die Wellenlänge ist, — wenn man vom Überschreiten einer Resonanzstelle vorläufig absieht und auf der kurzwelligen Seite der Hauptabsorption bleibt. Da bekanntlich der Grenzwinkel der Totalreflexion proportional zur Wurzel aus $(1 - n)$ ist, wird man deshalb möglichst lange Wellen wählen. Das widerspricht aber dem eben-

1) Diese Konstruktion würde sich deshalb besonders empfehlen, weil sie wegen der Eigentümlichkeit zweier konzentrischer Spiegelkreise eine streng isoplanatische Abbildung liefert. (Übrigens das einzige bisher bekannt gewordene Beispiel von Verwirklichung dieser Abbildungsart.)

2) Jentzsch, Über Dunkelfeldbeleuchtung, Physik. Zeitschr. **11**, 993—1000, 1910. Die analytische Behandlung zweier bizentrischer Kugelspiegel ist von Siedentopf gegeben worden. Ann. d. Phys. **39**, 1175—1184, 1912 und Kolloid-chemische Beihefte **23**, 218—242, 1927.

1) Jentzsch, Der Polarisationsspiegel und die allgemeine Polarisationsfläche, Verh. d. Dt. Phys. Ges. **20**, 103—109, 1918.

Digitized by Google

falls vorhandenen Wunsch, ein hohes Auflösungsvermögen zu erreichen, denn dieses fordert kleine Wellenlänge.

Es fragt sich daher zunächst, ob nicht etwa der Vorteil an Auflösungsvermögen, den man bei Benutzung der gegenüber dem sichtbaren Licht 2—3000 kleineren Röntgenwellen erhoffen könnte, mehr als aufgehoben wird durch die Verkleinerung der Apertur, wie sie durch den Grenzwinkel der Totalreflexion erzwungen wird. Glücklicherweise ist das nicht der Fall, sondern es bleibt trotzdem noch eine Vergrößerung des Auflösungsvermögens etwa um einen Faktor 5 bis 10 übrig, wie man aus folgender Tabelle ersieht, in der $\varepsilon = \frac{\lambda}{\vartheta_0}$ als Maß für das Auflösungsvermögen angegeben ist. Die Werte von ϑ_0 sind den Messungen von R. Forster[1]) entnommen.

Tabelle I.

	λ	Spiegelglas		Kupfer		Silber	
		ϑ_0	ε	ϑ_0	ε	ϑ_0	ε
MoK_α	0,708 A. E.	4'18"	566 A. E.	10'8"	240 A. E.	11'31"	211 A. E.
IrL	1,348	—	—	21'19"	217,5	—	—
CuK_α	1,537	11'31"	458	22'31"	234,5	25'6"	210,5
FeK_α	1,932	14'57"	444	30'4"	221	31'27"	211
CrK_α	2,285	17'53"	438	36'47"	214	37'28"	209

Das Minimum im Auflösungsvermögen bei Benutzung eines Kupferspiegels wird durch den Sprung des Brechungsindex verursacht, der beim Überschreiten der Absorptionskante bei $\lambda = 1{,}3785$ A. E. auftritt. Auch bei Silber deutet sich etwas ähnliches an.

Wie man sieht, ändert sich das Auflösungsvermögen bei demselben Körper über einen beträchtlichen Spektralbereich hinweg nur wenig, obgleich ein kleiner Gewinn beim Übergang zu längeren Wellen immerhin deutlich zu erkennen ist. Im ganzen aber läßt sich zeigen, daß eine Benutzung noch längerer Wellen, indem man etwa die ganze Anordnung ins Vakuum verlegt, für das Auflösungsvermögen keinen Vorteil bringt, andererseits aber die Benutzung wesentlich größerer Winkel gestatten würde. Was vorzuziehen ist, „große Winkel im Vakuum" oder „kleine Winkel in Luft", ist schwer zu entscheiden.

Man hat nämlich aus der Dispersionstheorie (wieder unter denselben Einschränkungen wie oben)

$$1 - n = \sim \frac{s}{A} \cdot Z \cdot \lambda^2$$

wo s das spezifische Gewicht, A das Atomgewicht und Z die Atomnummer bedeuten. Der Grenzwinkel ist also

$$\vartheta = \sim \lambda \sqrt{\frac{s \cdot Z}{A}}$$

und das Auflösungsvermögen

$$\frac{1}{\varepsilon} = \sim \sqrt{\frac{s}{A}} \cdot \sqrt{Z} = \sqrt{\frac{Z}{V}}$$

also unabhängig von der Wellenlänge. V bedeutet hierbei das Atomvolumen. Man wird also daran denken, ein Spiegelmaterial zu verwenden, das bei hoher Atomnummer ein kleines Atomvolumen hat. Aus der bekannten Kurve[1]) des Periodischen Systems entnimmt man für die Minima des Atomvolumens folgende Relativzahlen für obige der kleinsten auflösbaren Objektgröße proportionale Größe

Periode	II	III	IV	V	VI
ε	0,90	0,88	0,65	0,43	0,32

Die entsprechende Zahl für das verwendete Spiegelglas wäre etwa 1,00. Man käme demnach mit einem geeigneten Schwermetall etwa 2—3mal so weit wie mit Glas. Wie wir jedoch sehen werden ist diese Überschlagsrechnung aus verschiedenen Gründen nicht ganz zulässig.

Um weiter zu kommen, habe ich zunächst versucht, ob man nicht ein wenig über den Grenzwinkel hinausgehen kann. Denn unter Umständen könnte der Nachteil, den man durch die dann eintretende Verringerung des Reflexionskoeffizienten in Kauf nehmen muß, mehr als ausgeglichen werden durch die damit verbundene Aperturerhöhung. Die rechnerische Behandlung zeigt, daß der Intensitätsabfall an der Grenze der Totalreflexion für alle Substanzen dann der gleiche ist, wenn man die Winkel nicht ihrer absoluten Größe nach mißt, sondern sie sämtlich auf den Grenzwinkel als Einheit bezieht $q = \frac{\vartheta}{\vartheta_0}$. Es folgt dann nämlich aus den Fresnelschen Formeln für den Reflexionskoeffizienten bei

1) R. Forster, Helv. Phys. Acta **1**, S. 18—46. 1927.

1) Z. B. Handb. d. Phys. von Geiger und Scheel, **22**, 523 (Artikel Paneth).

Digitized by Google

kleinen Winkeln

$$R = [q - \sqrt{q^2 - 1}]^4$$

wie schon Linnik und Laschkarew[1]) angegeben haben. Läßt man also, statt Totalreflexion zu verlangen, ein $R < 1$ zu, so wächst ϑ stets um den gleichen Prozentsatz des Grenzwinkels. Ist dieser selbst bereits groß, so kann man also, in Winkelmaß ausgedrückt, weiter über ihn hinausgehen, als bei einem kleinen Grenzwinkel.

Als wir nun den Vorgang der Totalreflexion näher untersuchten, zeigte es sich, daß streng genommen eine Totalreflexion überhaupt nicht existiert[2]). Man darf gar nicht die gewöhnlichen Fresnelschen Formeln, die ja nur für durchsichtige Medien gelten, verwenden, sondern muß zu den Formeln der Metalloptik übergehen, d. h. es ist der Brechungsindex für Röntgenstrahlen komplex anzusetzen. Für kleine Winkel ergibt dann eine verhältnismäßig einfache Rechnung

$$R = \frac{1 - aq + a^2/2}{1 + aq + a^2/2}$$

wobei bedeuten:

$$\frac{a^2}{2} = \vartheta^2 - 1 + \sqrt{(\vartheta^2 - 1)^2 + k^2} \qquad k = \frac{\varkappa}{2(1 - n)}.$$

$\varkappa$ ist der wellenoptische Absorptionsindex.

Wir[3]) haben inzwischen diese Formeln experimentell bestätigt. Man sieht daraus, daß in Wirklichkeit bei absorbierenden Substanzen der Intensitätsabfall durchaus nicht stets in der gleichen Weise vor sich geht, sondern von dem Verhältnis des reellen Brechungsexponenten zum Absorptionskoeffizienten abhängt. Dies Verhältnis aber variiert bei den bisher untersuchten Substanzen um mindestens wie 1 : 10. Bisher ist schon eine große Zahl von Substanzen untersucht worden und wir hoffen bald die für die jeweiligen Zwecke geeignetste angeben zu können. Denn selbstverständlich ist wegen der Dispersion noch ein besonderer Zusammenhang zwischen der jeweilig verwendeten Wellenlänge und dem Spiegelmaterial gegeben, so daß sich z. B. bei einem schweren Bleiglas eine ganz bestimmte Wellenlänge als um ein vielfaches günstiger als eine benachbarte erweist.

1) Linnik und Laschkarew, Bestimmung des Brechungsindex der Röntgenstrahlen aus der Erscheinung der Totalreflexion, Zeitschr. f. Phys. **38**, 659—671, 1926.

2) Ehrenberg und Jentzsch, Über Auslösung von Photoelektronen aus Metallspiegeln durch Röntgenstrahlen an der Grenze der Totalreflexion, Zeitschr. f. Phys. **54**, 227—235, 1929.

3) Jentzsch und Nähring.

III. Oberflächenzustand der Spiegel.

Man könnte noch die Frage aufwerfen, ob es überhaupt angängig ist, mit diesen Methoden der klassischen Physik die Fragen der Röntgenreflexion zu behandeln und ob es technisch möglich ist, brauchbare Spiegel für Röntgenstrahlen herzustellen.

Man kann aber tatsächlich zeigen, daß bei den fast streifenden Einfallswinkeln, wie sie hier in Frage kommen, die Ansprüche an die Spiegelgüte für Röntgenstrahlen nicht wesentlich höher sind als im optischen Gebiet bei senkrechtem Einfall. Wie ich nämlich bereits vor vielen Jahren (1912)[1]) ausgeführt habe, wird auch eine rauhe Oberfläche bei hinreichend streifendem Einfall zu einem guten Spiegel (z. B. im sichtbaren Spektrum jede hinreichend „streifend" betrachtete Postkarte). Zwischen der „Rauhigkeit", d. h. dem normal zur „Oberfläche" gemessenen Abstand h der höchsten und tiefsten Stellen der Spiegelfläche voneinander und der maximal auftretenden Wegdifferenz Δ zweier reflektierter Strahlen ergibt sich die Beziehung

$$\Delta = 2h \cdot \sin \vartheta.$$

Setzt man die „Rauhigkeit" h gleich dem Abstand zweier Netzebenen in einem Kristall und die Wegdifferenz $= n\lambda$, so ist dies natürlich nichts anderes als die heute sog. Braggsche Beziehung (1913). In der Tat kann man die Rauhigkeit einer Kristalloberfläche dahin beschreiben, daß die äußerste Netzebene nur bruchstückweise vorhanden ist und dazwischen die sonst zweite (bzw. dritte, vierte usw.) Netzebene als oberste hervortritt. Dann ist die Rauhigkeit einfach gleich der Gitterkonstante oder einem vielfachen derselben. Zum Zustandekommen einer scharfen Abbildung über den Spiegel hinweg muß $\Delta \leqq \frac{1}{4}\lambda$ sein, so daß sich als „Grenzwinkel" der regulären Reflexion[2]) ergibt

$$\sin \vartheta = \frac{\lambda}{8h}$$

Bei seinen Arbeiten im äußersten Ultraviolett hat Millikan Reflexionsgitter mit nahezu senkrechtem Strahleneinfall bis zu $\lambda = 144$ A.E. verwenden können. Daraus erhält man für die Rauhigkeit eines solchen Spiegels

$$h \leqq \frac{\lambda}{8} \quad \text{also} \quad h \leqq 18\,\text{A.E.}$$

1) F. Jentzsch, Studien über Emission und diffuse Reflexion, Ann. d. Phys. **39**, besonders S. 1040 bis 1041, 1912.

2) Auf die Messung dieses Winkels habe ich übrigens eine Methode zur Prüfung des optischen Zustandes einer Oberfläche gegründet, Zeitschr. f. techn. Phys. **7**, 310—312, 1926.

Digitized by Google

Mit den langwelligsten Röntgenstrahlen, die für Arbeiten in der Luft noch in Betracht kommen, (CrK_α, $\lambda = 2{,}28$ A.E.), findet man damit als Grenzwinkel der regulären Reflexion $\vartheta > \frac{\lambda}{8h}$, d. h. größer als etwa 50′.

Wenn es sich nicht um allergrößte Schärfe, sondern nur um das Zustandekommen von Reflexionsbildern überhaupt handelt, kann man allgemein und besonders unbedenklich[1]), wenn das Strahlenbündel nicht kreisförmig, sondern rechteckig begrenzt ist $\Delta \leqq \frac{1}{2}\lambda$ setzen. Dann findet man für Röntgenstrahlen als Grenzwinkel $\sin\vartheta > \frac{\lambda}{8h}$, d. h. $\vartheta > 1^0\,49'$.

Es ergeben sich mithin Werte, die durchaus im Bereich der in Betracht kommenden Winkel liegen, mit anderen Worten, ein Spiegel, der bei senkrechtem Einfall für Ultraviolett anfängt, schlecht zu werden, reicht auch für Röntgenstrahlen bei Einfallswinkeln bis etwa 2^0 ohne weiteres aus. Damit ist aber keineswegs die Grenze der technischen Leistungsfähigkeit erreicht, vielmehr ist jetzt schon bekannt, daß es möglich ist, Spiegel so gut zu polieren, daß sie noch für erheblich kürzere Wellenlängen gut brauchbar sind.

Die vorstehenden Zeilen enthalten außer bekannten Dingen die Ankündigung mehrerer bevorstehender Veröffentlichungen. Es war mit ein Zweck meines Vortrags, darauf hinzuweisen, daß alle diese Arbeiten unter einem einheitlichen Gesichtspunkt angestellt sind, nämlich zu dem Endzweck, ein brauchbares Röntgenmikroskop zu konstruieren.

1) Vgl. Handb. d. Phys. v. Geiger und Scheel **18**, 281.

R. Peierls (Leipzig). Zur Theorie des Hall-Effekts[1]).

Die Erscheinung des Halleffekts ist weitgehend analog zu der Ablenkung von Kathodenstrahlen im Magnetfeld, nur zeigt sie in einigen Metallen ein anderes Vorzeichen als man erwarten würde. Die Erklärung dieses Paradoxons war unmöglich, solange man sich die Elektronen als frei im Metall beweglich vorstellte, denn dann war die Analogie zu den Kathodenstrahlen wörtlich richtig. Dagegen ergibt sich nach der Blochschen Auffassung der Leitfähigkeit[2]) die Erklärung fast von selbst. Nach dieser Theorie kommt die Leitfähigkeit dadurch zustande, daß die Elektronen von Atom zu Atom springen, wobei in bekannter Weise ihre Energie kleiner sein kann als das Maximum der „Potentialschwelle" zwischen den Atomen. Zu diesem Vorgang gibt es kein klassisches Analogon, insbesondere ist er gar nicht mehr ähnlich der kräftefreien Bewegung und es ist nicht verwunderlich, daß wir hier eine ganz andere Beziehung zwischen Impuls und kinetischer Energie finden als $p = mv$ und $E = \frac{m}{2}v^2$. Vielmehr sind die möglichen Bewegungszustände beschrieben durch

$$p = \text{const. } \sin\xi$$

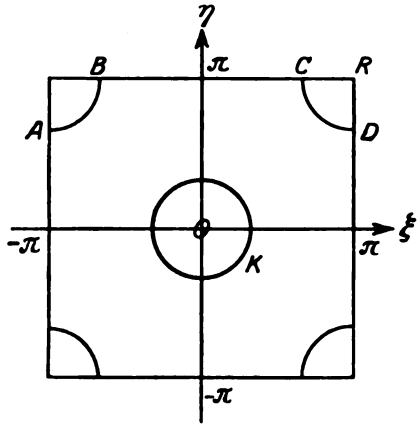
und

$$E = E_0 - \text{const. } \cos\xi,$$

wo

$$-\pi \leqq \xi \leqq \pi.$$

Für $\xi \approx 0$ sind diese Größen proportional ξ bzw. ξ^2 und die Erscheinungen analog den klassischen. Dagegen bleiben zwar die Änderungsgleichungen für ξ dieselben wie die für die Geschwindigkeit freier Elektronen, wenn man elektrische oder magnetische Felder anlegt, wie man sofort aus einer Energiebetrachtung sieht. Aber da $\frac{dp}{d\xi}$ negativ werden kann, kann dies eine Änderung des Impulses (und damit des Stroms) im verkehrten Sinn zur Folge haben. Was hieraus für den Halleffekt folgt, sieht man am besten an Hand der Figur. ξ und η sind die oben eingeführten „Quantenzahlen" für die x- und y-Richtung.



Nach der Fermischen Statistik sind alle Plätze mit $E < E_1$, also $\cos\xi + \cos\eta > c$ einfach besetzt. Das ist, falls wenig Elektronen vorhanden sind, der Kreis K, falls fast alle Plätze besetzt sind, die Kurve $ABCD$usw. Durch ein elektrisches Feld F in der x-Richtung wird die ganze Verteilung nach rechts verschoben. (Man muß sich die Figur periodisch fortgesetzt denken.) Ein

1) R. Peierls, Zeitschr. f. Phys. **53**, 255, 1928.
2) F. Bloch, Zeitschr. f. Phys. **52**, 555, 1929.

Digitized by Google

Magnetfeld H senkrecht zur Zeichenebene dreht sie im ersten Fall um O, im zweiten Fall um R, wie man aus

$$\dot{\xi} = k_1 F + k_2 \sin \eta \cdot H,$$
$$\dot{\eta} = \quad - k_2 \sin \xi \cdot H$$

sieht. Berücksichtigt man noch, daß die Ströme proportional sin ξ und sin η sind, so überlegt man leicht, daß die Summe der von allen Elektronen herrührenden Ströme in der x-Richtung in beiden Fällen dieselbe ist, dagegen der Hallstrom in der y-Richtung im zweiten Fall entgegengesetztes Vorzeichen hat.

W. Hensel (Leipzig), Über die Konstanz elektrisch erregter mechanischer Schwingungen und ihre Anwendung[1]).

Auf dem Gebiete der elektrischen Meßtechnik und der Nachrichtenübertragung spielen Frequenznormalen sowohl für Hoch- als auch für Niederfrequenz von jeher eine bedeutende Rolle. In den letzten Jahren haben sich mit der fortschreitenden Entwicklung auf allen Gebieten auch die Anforderungen, die man an die Frequenzkonstanz dieser Generatoren stellt, so stark erhöht, daß man zu besonderen Hilfsmitteln greifen mußte, um allen Ansprüchen zu genügen (mechanische Tourenregulierung, piezoelektrische Quarzoszillatoren als Steuersender usw.). Aber für viele Zwecke genügen auch diese Einrichtungen noch nicht, z. B. wird heute bei dem Bildübertragungssystem Telefunken-Karolus verlangt, daß sich die Generatoren für die örtliche Synchronisierung der Bildtrommeln auf der Sende- wie Empfangsseite auch im Dauerbetrieb in der Frequenz um weniger als 1×10^{-5} unterscheiden, eine größere Abweichung würde schon eine Verzerrung des übertragenen Bildes bedingen. Man hat auch hier wieder zu mechanischen Schwin-

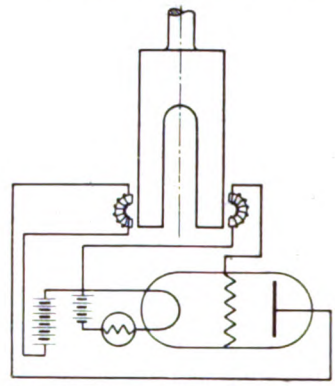


Fig. 1. Prinzipschema einer Röhrenstimmgabel.

gungen zurückgreifen müssen, mit elektrischen Röhrengeneratoren lassen sich solche Genauigkeiten auch bei Tonfrequenzen nicht erzielen.

Für langsame Schwingungen benutzen wir heute zur Zeitmessung allgemein das Pendel oder die Feder (Unruhe im Chronometer), bei sorgfältigster Ausführung geben uns Pendel die Zeit bis auf einen Fehler (Gangschwankung) an, der nicht größer als 1×10^{-7} zu sein braucht. In den letzten Jahren hat man mit viel Erfolg die Stimmgabel als Frequenznormale für das Gebiet der Mittelfrequenz verwendet. Zur dauernden Aufrechterhaltung der Stimmgabelschwingung hat man früher einen elektromagnetischen Antrieb mit Kontaktsteuerung benutzt, doch scheidet dieser bei großen Ansprüchen an die

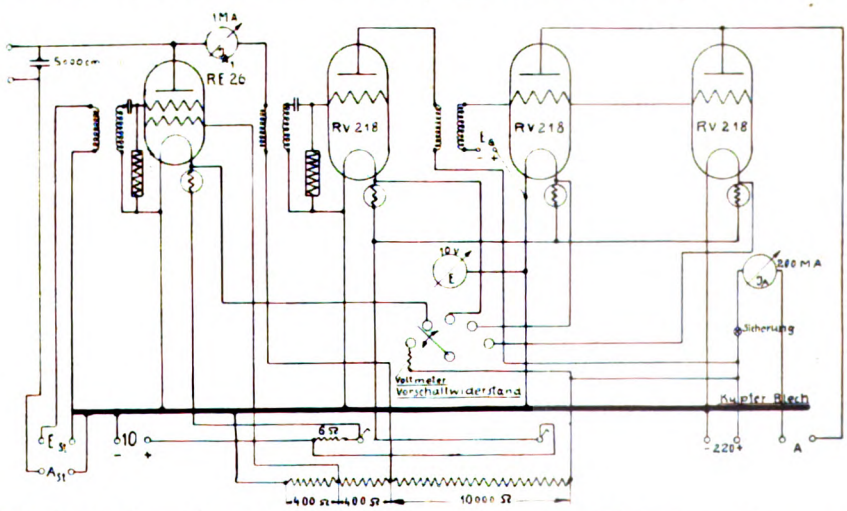


Fig. 2. Schaltbild eines Röhrenstimmgabelverstärkers für eine abgebbare Wechselstromleistung von rund 10 Watt.

1) Zum Teil kurzer Auszug aus der Dissertation des Verfassers: Untersuchungen über die Konstanz elektrisch erregter mechanischer Schwingungen, Leipzig (Oktober 1927).

Digitized by Google

Konstanz aus. Erst die Anwendung der Elektronenröhre zur Steuerung des elektromagnetischen Antriebes brachte einen wesentlichen Fortschritt, fällt doch bei einer solchen Röhrenstimmgabel jede direkte mechanische Beeinflussung der schwingenden Stimmgabelzinken durch Kontakte weg[1]). Fig. 1 zeigt im Prinzip die Schaltung einer solchen Röhrenstimmgabel. Seitlich an jedem Stimmgabelzinken ist in geringem Abstande ein Magnetsystem (z. B. Telephonmagnet-

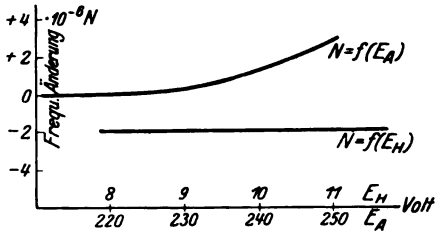


Fig. 3. Frequenzabhängigkeit des Verstärkers Fig. 2 von den Betriebsspannungen.

system) befestigt, die Wicklung des einen Systems liegt im Gitterkreis, die des anderen im Anodenkreis der Elektronenröhre; bei richtiger Phase des Rückkopplungssystems beginnt die Stimmgabel zu schwingen und schaukelt sich auf eine endliche, der zugeführten Leistung und den Verlusten entsprechende Amplitude auf. Die Frequenz ist nun leider nicht allein durch die Tonhöhe der verwendeten Stimmgabel bestimmt, sondern sie kann sich in einem Bereich von $3—4 \times 10^{-4}$ durch Ändern der Amplitude, der Phase der Rückkopplung, der Heiz- und Anodenspannung als auch der Gittervorspannung des Antriebsrohres bewegen. In der schon eingangs erwähnten Arbeit hat der Verfasser gezeigt, daß sich durch geeignete Wahl der Schaltelemente und der Betriebsspannungen des Verstärkers diese Einflüsse soweit herabsetzen lassen, daß eine Schwankung der Heiz- und Anodenspannung in einem gewissen zulässigen Bereich (± 10 Proz.) keine größere Änderung der Frequenz als 1×10^{-6} nach sich zieht. Fig. 2 zeigt das Schaltbild dieses Verstärkers, Fig. 3 die Abhängigkeit der Frequenz einer mit diesem Verstärker betriebenen Stimmgabel von der angelegten Betriebsspannung. Die Frequenz der Stimmgabel läßt sich dann noch, wenn nötig, durch Änderung der Größe und Phase des Antriebsimpulses in einem Bereich von ca. 1×10^{-4} ändern, was sehr erwünscht ist, wenn man zwei Röhrenstimmgabeln auf Frequenzgleichheit abstimmen will. Jede größere Frequenzänderung muß mechanisch (Verlängern oder Kürzen der Zinken z. B.) vorgenommen werden. Auf diese Weise lassen sich zwei Stimmgabeln so gleich stimmen, daß man in einem an beide Generatoren angekoppelten Kreise leicht Schwebungen von 30 min Dauer und noch länger erhalten kann. Bei einer Frequenz von 2000 Hertz und einer Schwebungsdauer von 30 Minuten liegen dann beide Stimmgabeln nur um etwa 3×10^{-7} auseinander.

Die Schwebungsmethode (Fig. 4) ist das einfachste und schnellste Verfahren, um Frequenzänderungen festzustellen, die bei irgendeiner Änderung der Schaltelemente usw. entstehen; es setzt natürlich einen zweiten Generator von nahezu derselben Frequenz voraus, der während der Meßdauer konstant gehalten wird. Man kann die Genauigkeit einer solchen Messung noch wesentlich erhöhen, wenn man nicht die Grundfrequenzen selber, sondern Oberschwingungen miteinander schweben läßt, bei der $n$ten Oberschwingung hat man die $n$fache Genauigkeit, oder man benötigt bei gleicher Genauigkeit nur $1/n$ der Zeit für eine Messung. Für eine absolute Bestimmung der Stimmgabelfrequenz auf 1×10^{-5} und genauer muß man eine andere Methode benutzen. Man verwendet dazu zweckmäßig einen Wechselstromsynchronmotor, der mit

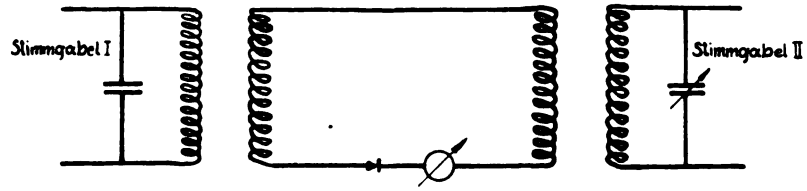


Fig. 4. Prinzipschema der Schwebungsmethode.

der von dem Stimmgabelverstärker abgegebenen Leistung (etwa 10—20 Watt) synchronisiert wird. Fig. 5[1]) zeigt das vom Verfasser benutzte Aggregat, das aus einem Gleichstrommotor besteht, der mit einem Mittelfrequenzgenerator (Gleichpoltype Bauart Alexanderson) gekuppelt ist. Der Synchronismus kann durch stroboskopische Beleuchtung einer auf der Achse sitzenden Lochscheibe, deren Lochzahl mit der Polzahl des Wechselstromgenerators übereinstimmt, mit einer von dem Stimmgabelverstärker gespeisten Glimmlampe kontrolliert werden. Bei synchronem Lauf der Maschine kann die mittlere Energieaufnahme des Gleichstrommotors von 100 Watt um 25 Proz. nach oben und unten geändert werden, ohne daß

1) W. H. Eccles, Sustaining the vibration of a tuning-fork by a triode valve. Proc. Phys. Soc. **31**, 1919, 269.

1) Die Figuren 5, 9b und 11 auf Tafel VI.

Digitized by Google

der Synchronmotor aus dem Tritt fällt. Mit der Achse dieses Aggregates ist ein Umdrehungszählwerk verbunden, dessen Zählerstand für Meßzwecke mit der Zeitangabe eines guten Chronometers verglichen oder am besten kinematographisch festgehalten wird. Der mittlere Fehler einer solchen Frequenzbestimmung beträgt bei einer Meßdauer von einer Stunde etwa 5×10^{-6},

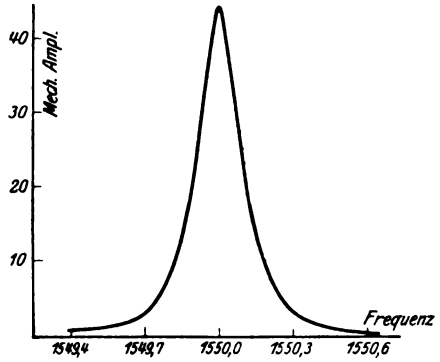


Fig. 6. Resonanzkurve einer Röhrenstimmgabel.

bei längerer Registrierdauer wird er entsprechend kleiner.

Fig. 6 zeigt die Resonanzkurve einer eingebauten Stimmgabel von 1550 Hertz, die mechanische Amplitude betrug max. 50 μ. Für diese Amplitude läßt sich die Dämpfung zu etwa 3×10^{-4} berechnen, sie ist somit etwa 10mal geringer als die Dämpfung des besten elektrischen Schwingungskreises, für den die Stimmgabel bei Tonfrequenzen einen ausgezeichneten Ersatz darstellt. Selbst bei Stimmgabeln von 5000 und 10000 Schwingungen/sec steigt die Dämpfung nur auf $5—7 \times 10^{-4}$.

Von großem Einfluß auf die Frequenz einer Stimmgabel ist die Temperatur, ändert sich doch die Frequenz einer Stimmgabel aus Stahl bei einer Temperaturerhöhung von 1^0 um — 0,9 bis — 1,4 $\times 10^{-4}$ [1]). Eine so große Temperaturabhängigkeit würde die Verwendung der Stimmgabel als Frequenznormale sehr stark einschränken. Die Tonhöhe einer Stimmgabel läßt sich angenähert durch folgende Formel ausdrücken:

$$N = k \frac{a}{l^2} \sqrt{\frac{E}{s}}$$

wo a die Zinkenstärke,
l die Zinkenlänge von den Knotenpunkten gerechnet,
E Elastizitätsmodul des Stimmgabelmaterials,
s Dichte des Stimmgabelmaterials ist und
k den Wert $\frac{1{,}87011^2}{4\pi \sqrt{3}}$ hat.

1) H. M. Dadourian, Charakteristics of tuning-orks. Phys. Rev. 1919.

Die Größen a, l, s und E sind temperaturabhängig, und zwar hängen a, l und s von dem Ausdehnungskoeffizienten α und E von dem thermoelastischen Koeffizienten ε des Materials ab. Es läßt sich nun zeigen, daß der Temperatur-Koeffizient der Frequenz sehr klein wird, wenn $-\alpha = \varepsilon$ ist. Diese Bedingung scheint für Stimmgabeln aus Elinvar für bestimmte Temperaturbereiche erfüllt zu sein, die Messungen ergaben für dieses Material negative Temperatur-

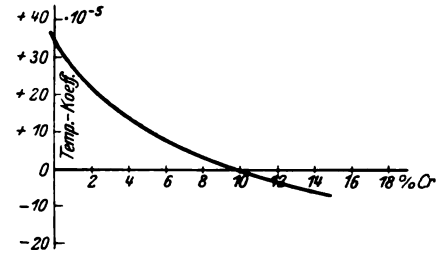


Fig. 7. Abhängigkeit des Frequenztemperaturkoeffizienten vom Chromgehalt (in Proz.) einer Chromnickelstahllegierung mit 36 Proz. Nickel.

koeffizienten, die zwischen 4 und 9×10^{-6} lagen[1]). Auf Grund schon früher bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von Stäben aus Chromnickelstahllegierungen gewonnenen Ergebnisse konnte der Verfasser zeigen, daß sich bei Stimmgabeln aus Chromnickelstahl mit 36 Proz. *Ni* der Temperaturkoeffizient eindeutig mit dem Proz.-Gehalt an *Cr* ändert, wie dies Fig. 7 graphisch zeigt. Man kann demnach

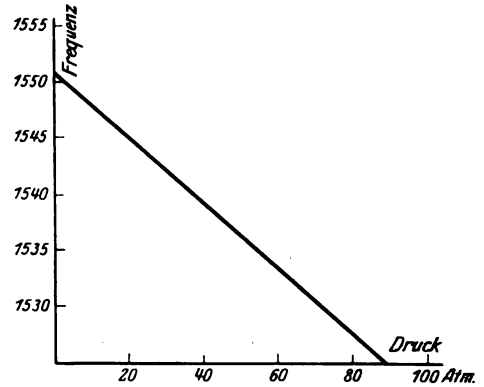


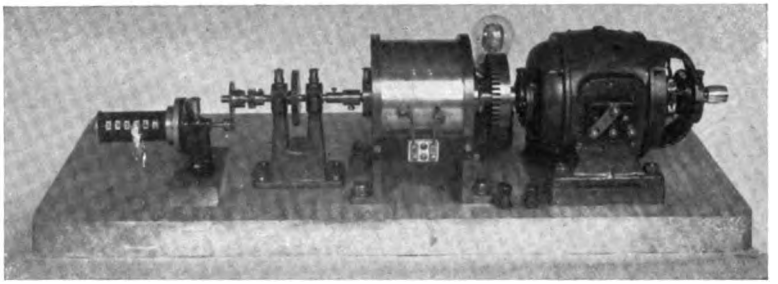
Fig. 8. Abhängigkeit einer Stimmgabelfrequenz vom Luftdruck.

sowohl positive wie negative Temperaturkoeffizienten je nach dem Chromgehalt erzielen, bei Legierungen mit etwa 10 Proz. *Cr* erhält man einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten. Das günstigste auf Grund dieser Beziehung erschmolzene Material hatte einen Temperaturkoeffizienten von 4×10^{-6}, es ist damit etwa 30mal günstiger

1) C. C. Mason, Note on tuning-fork, Journ. Scient. Instr. **1**, 250, 1923—1924.

Digitized by Google

Fig. 5. Synchronisieraggregat.



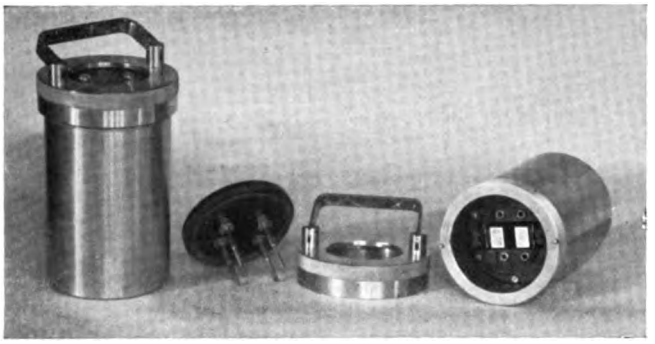
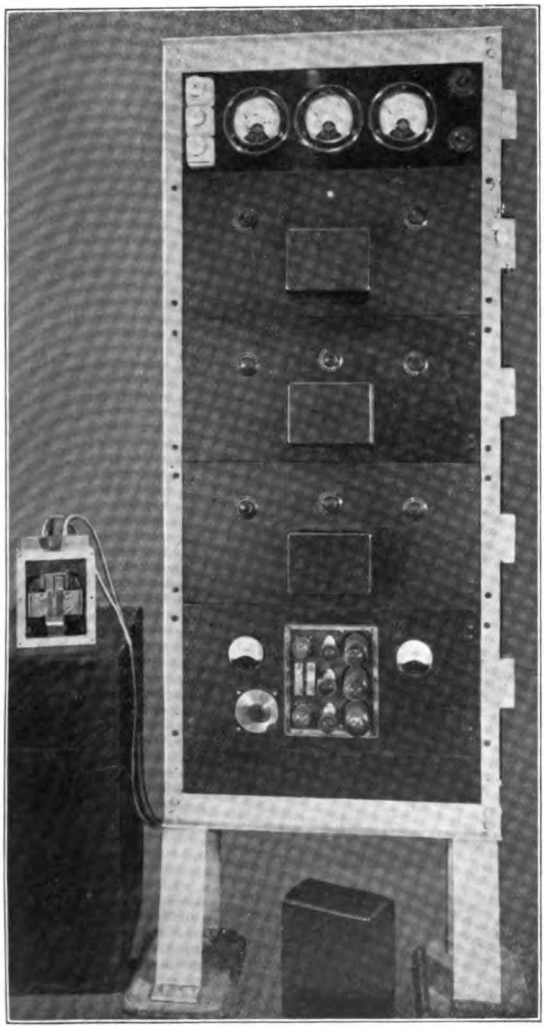


Fig. 9 b.
Abbildung eines Stimmgabelgehäuses.



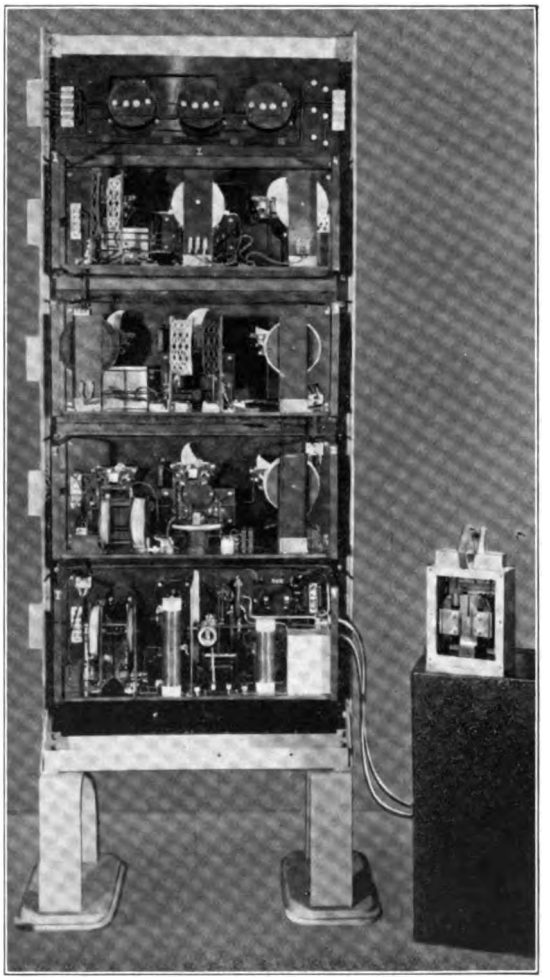


Fig. 11. Abbildung einer Frequenzvervielfachung.

Digitized by Google

Digitized by Google

als normaler Stahl. Weiterhin lassen sich durch wärmeisolierenden Einbau der Stimmgabel die Temperaturschwankungen leicht auf $0{,}1^0$ C herabsetzen, so daß auch bei längerer Meßdauer die durch Temperaturschwankungen hervorgerufenen Frequenzänderungen kleiner als 1×10^{-6} sind.

Für hohe Ansprüche an die Konstanz des Stimmgabelgenerators ist es weiterhin erforderlich, die Dichte des Mediums, in dem die Stimmgabel schwingt, konstant zu halten. Der Verfasser hat gefunden, daß bei Stimmgabeln normaler Formgebung im Bereich von 200—2000 Hertz eine Luftdruckänderung von + 1 mm

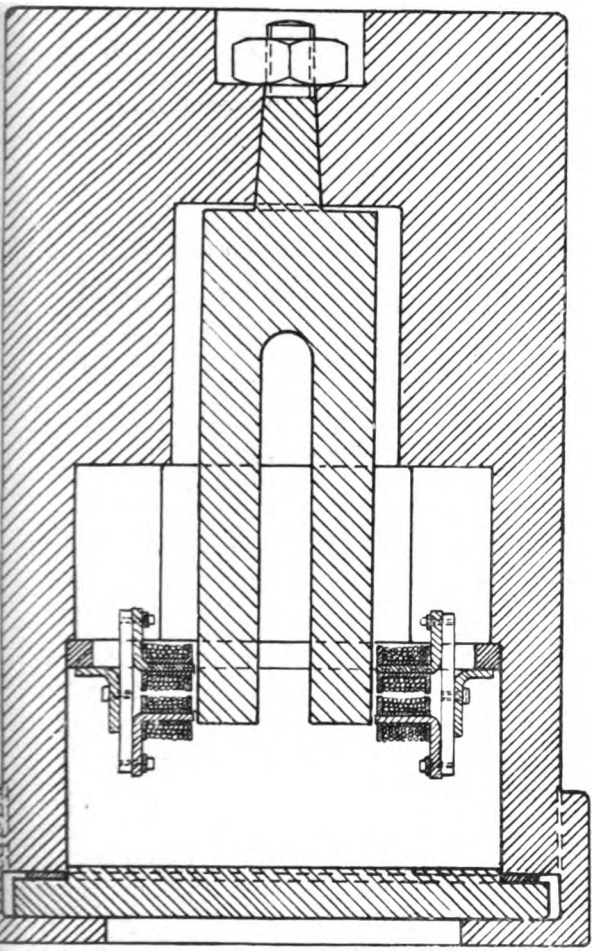


Fig. 9a. Schnitt durch ein Stimmgabelgehäuse.

Quecksilbersäule eine Frequenzänderung von $-0{,}3 \times 10^{-6}$ nach sich zieht. Die Frequenzänderung ist sowohl bei hohen (bis 100 Atm.) als auch bei geringen Drucken direkt proportional der vorgenommenen Druckänderung, wie Fig. 8 zeigt. Durch Erhöhung des Luftwiderstandes der Zinken läßt sich dieser Druckkoeffizient beliebig vergrößern. Da die täglichen Luftdruckschwankungen bis zu 10—21 mm Hg betragen können, ist es notwendig, die Stimmgabel druckdicht nach außen abzuschließen. Diese Maßnahme setzt allerdings voraus, daß man die Temperatur des eingeschlossenen Luftvolumens konstant hält, da sonst sich doch der Druck ändern würde. Fig. 9a zeigt den Schnitt durch ein druckdichtes Stimmgabelgehäuse, Fig. 9b eine Abbildung dieses Gehäuses.

Ein nach vorstehenden Gesichtspunkten entwickelter Stimmgabelgenerator zeigt auch im Dauerbetrieb eine sehr gute Konstanz seiner Frequenz, wie man aus der nachstehenden Tabelle entnehmen kann, wozu die Schwingungen einer Stimmgabel mit dem schon oben erwähnten Synchronisierungsaggregat registriert wurden. In der Tabelle sind dann die stündlichen Umdrehungszahlen der Maschine angegeben. Die Frequenzschwankungen der Stimmgabel liegen in einem Bereich von 5×10^{-6}, es ist damit die Konstanz eines guten Schiffschronometers erreicht.

Konstanz einer Röhrenstimmgabel über längere Zeit. 119889,0 Umdrehungen der Maschine pro Stunde entsprechen einer Frequenz von 865,865 Hertz.

Zeit	Temperatur	Zählerstand	Umdrehungen pro Stunde	Abweichung vom Mittelwert
$0^h0^m0^s$	17,7	366273,0		
2 0 0		606051,3	119889,15	+ 0,11
15 0 0	17,7	2164607,0	119888,9	— 0,14
17 0 0		2404385,0	119 89,0	— 0,04
19 0 0		2644162,7	119 88,9	— 0,14
21 0 0		2883941,2	119 89,25	+ 0,11
23 0 0		3123719,2	119 89,0	— 0,04
25 0 0		3363497,0	119 88,9	— 0,14
29 0 0		3843053,6	119 89,15	+ 0,11
40 0 0	17,7	5161833,5	119 89,10	+ 0,06
44 0 0		5641391,0	119 89,37	+ 0,33
49 0 0		6240837,1	119 89,2	+ 0,16
53 0 0		6720391,8	119 88,8	— 0,24
64 0 0	17,6	8039170,3	119 89,0	— 0,04
67 0 0		8398837,0	119 88,9	— 0,14
72 0 0		8998282,0	119 89,0	— 0,04
77 0 0		9597728,6	119 89,3	— 0,26
88 0 0	17,6	10916508,6	119 89,0	— 0,04
91 0 0		11276175,6	119 89,0	— 0,04

Mittelwert 119889,04 Umdrehungen pro Stunde

Zum Schluß mögen noch die wichtigsten Anwendungsgebiete solcher Stimmgabelgeneratoren angegeben werden:

1. Eichung von Wellen- und Frequenzmessern mittels Oberschwingungen der Stimmgabel, die bei entsprechender Verzerrung in der letzten Stufe des Verstärkers noch leicht bis zur 40. ausgesiebt werden können (also bis etwa 1000 m). Weitere Eichpunkte lassen sich dann durch Vor-

Digitized by Google

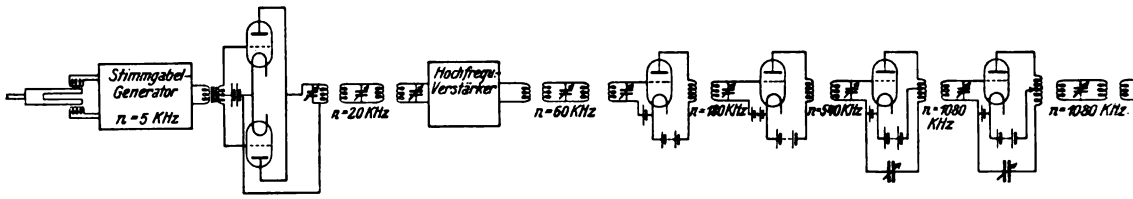


Fig. 10. Schaltbild einer ausgeführten Frequenzvervielfachung.

nahme einer Frequenzvervielfachung finden (bis zu kurzen Wellen). Im Resonanzkreis lassen sich Kapazitäten und Selbstinduktionen mit einer Genauigkeit von 1 Prom. bestimmen.

2. Synchronisierung von Bildübertragungsapparaten usw. in der Nachrichtenübertragungstechnik, wie es heute schon bei dem System Siemens-Karolus-Telefunken angewendet wird. Es wird bei diesem System keine besondere Synchronisierfrequenz über die Leitung oder den Sender übertragen, sondern sowohl auf der Sende- wie auf der Empfangsseite werden die Bildtrommeln von einem Stimmgabelgenerator aus örtlich synchronisiert, wozu die Stimmgabelfrequenzen der verschiedenen Stationen auch bei längeren Übertragungszeiten untereinander nicht mehr als 1×10^{-5} abweichen dürfen, wenn keine Verzerrung des Bildes (Schiefe) eintreten soll.

Weiterhin kann eine solche starre Synchronisierung an Stelle einer mechanisch-elektrischen Tourenregulierung treten. (Helmholtz-, Giebe- und Schmidtregler.) Es läßt sich dann bei vielen Methoden der elektrischen Meßtechnik eine wesentlich größere Genauigkeit erzielen (z. B. absolute Kapazitätsbestimmung nach Maxwell).

3. Von besonderer Wichtigkeit ist der Stimmgabelgenerator als Steuersender in der Hochfrequenzsendetechnik, wenn es dazu auch notwendig ist, zwischen dem Stimmgabelgenerator und dem eigentlichen Sender eine Frequenzvervielfachung vorzunehmen. Für Gleichwellenrundfunk ist es z. B. notwendig, daß mehrere Sender gleichzeitig auf einer Wellenlänge das gleiche Programm verbreiten. Die Frequenzen der einzelnen Sender (etwa 10^{-6} Hertz) dürfen dann aber untereinander nur um wenige 10^{-5} abweichen, damit in den Empfängern, die beide Sender aufnehmen, kein störender Schwebungston hörbar wird. Fig. 10 zeigt das Schema einer für diesen Zweck entwickelten Frequenzvervielfachung. Die Grundfrequenz der Stimmgabel beträgt rund 5000 Hertz, diese Frequenz wird in fünf Vervielfachungsstufen (Vervielfachungsfaktoren 4, 3, 0, 3 und 2) verzweihundertsechzehnfacht, so daß man dann eine Ausgangsfrequenz von 1080 KHz entnehmen kann. Die Hochfrequenzen zweier derartiger Vervielfachungen kann man durch entsprechende Feinabstimmung der einen Röhrenstimmgabel in beliebig langsamen Frequenz miteinander schweben lassen, ohne daß sich die Stimmgabeln untereinander mitnehmen. Langsame Schwebungen lassen sich in einem an beide Vervielfachungen angekoppelten Kreise mit einer Glühlampe als Indikator sehr schön sichtbar machen. Fig. 11 zeigt die technische Ausführung einer derartigen Stimmgabelfrequenzvervielfachung.

4. Die Verwendung einer derartigen Frequenzvervielfachung einer auf mindestens 1×10^{-5} bekannten Grundfrequenz ist heute auch die einzige Möglichkeit, um die Frequenz eines Röhrensenders mit einer solchen Genauigkeit zu bestimmen (besonders bei Kurzwellensendern). Es ist dazu nur erforderlich, daß man die Schwebungsfrequenz zwischen dem zu messenden Sender und einer in der Nähe liegenden Ober-

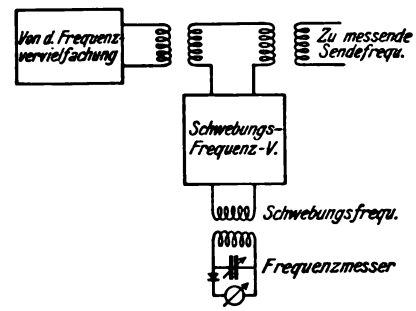


Fig. 12. Verfahren zur Frequenzbestimmung eines Hochfrequenzgenerators.

schwingung der Stimmgabel, die man der Frequenzvervielfachung entnimmt, bestimmt, wobei es vorteilhaft ist, wenn beide Frequenzen nur wenig auseinander liegen, was sich immer durch entsprechende Wahl der Vervielfachungsstufen und der Grundfrequenz erreichen läßt. Die Schwebungsfrequenz läßt sich mit einem geeigneten Frequenzmesser mindestens auf 1 Proz. bestimmen, so daß man dann die Sendefrequenz leicht mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \times 10^{-5}$ angeben kann.

Leipzig, Phys. Institut, Abt. für angewandte Elektrizitätslehre, März 1929.

Digitized by Google

BESPRECHUNGEN.

Franz Ollendorff, Erdströme. (Grundlagen der Erdschluß- und Erdungsfragen.) 8°. VIII u. 260 S. Mit 164 Textabb. Berlin, Julius Springer. 1928. Geb. RM 20.—.

Inhalt: I. Stationäre Strömung in der Erde. — II. Einfache Erder im homogenen Erdreich. — III. Mehrfacherder im homogenen Erdreich. — IV. Tiefenerder im homogenen Erdreich. — V. Wirkung Ohmscher Spannungsabfälle im Erdersystem. — VI. Inhomogenitäten im Erdreich. — VII. Wirkung zeitlicher Feldschwankungen. — VIII. Quasistationäre Erdströmung. — IX. Erdstrahlung. — X. Einfluß der Erdströme auf die Vorgänge des stationären Erdschlusses in Starkstromnetzen. — XI. Elektromagnetische Ausgleichsvorgänge in der Erde. — XII. Grundzüge der Erwärmungsberechnung von Erdern.

Dieses Buch behandelt das ganze Gebiet der Erdstromfragen, mit Ausnahme der chemischen Wirkungen, in leicht lesbarer, nicht ermüdender Form, bevorzugt allerdings bei der Auswahl des Stoffes die zahlreichen eigenen Arbeiten des Verfassers. Mit großer Geschicklichkeit werden dem Leser die mannigfachen Abänderungen mundgerecht gemacht, die zur Erleichterung der analytischen Behandlung an den Konfigurationen der untersuchten Anordnungen vorgenommen werden müssen. Die Potentiale, Ausbreitungswiderstände der Erder usw. ergeben sich zunächst meist in Form uneigentlicher bestimmter Integrale; auch an diesen werden zur Abkürzung der Rechnung die verschiedensten Vernachlässigungen vorgenommen, deren Berechtigung jedoch nicht an allen Stellen einleuchtet. O.s diesbezüglichen Standpunkt geben die folgenden Sätze des Vorwortes wieder: „. . . ist doch in der Fassung der Ergebnisse von Näherungsformeln, ja oft von nur rohen Abschätzungen weitgehend Gebrauch gemacht worden. Wenn hierin das sonst in der Elektrotechnik übliche Maß überschritten wurde, so rechtfertigt sich ein solches Verfahren durch die großen Abweichungen der wirklichen Struktur des Erdreiches von der im physikalischen Ansatz notwendig angenommenen; zu weit getriebene Genauigkeit der Rechnung würde daher nur über den wahren Sinn der theoretischen Ergebnisse täuschen."

Hierzu ist zu bemerken, daß solche Vernachlässigungen bisweilen Fehler von mehreren 100 Proz. hervorrufen, wie z. B. im folgenden Falle:

In § 26, S. 76, Gl. (149), wird die Summe $\sum_1^\infty |\beta|^n$ näherungsweise durch ein Exponentialintegral ersetzt, welch letzteres wieder durch die ersten Glieder seiner Entwicklung für kleines Argument angenähert wird. Es gilt aber identisch $\sum_1^\infty |\beta^n = -\ln(1-|\beta|)$ und hiermit folgt für das Zahlenbeispiel am Schlusse von § 26 eine Widerstandserhöhung $\Delta R = 2{,}2\,\Omega$ und nicht $25{,}2\,\Omega$.

In dem inhaltsreichen Kapitel VIII (Quasistationäre Erdströmung) wird (§ 38, S. 124) der Versuch gemacht, die Rüdenbergsche Theorie der Induktionswirkungen einer langen Wechselstromleitung analytisch zu rechtfertigen, und zwar gerade für solche Aufpunkte, für welche sie sicher unrichtig ist. Hierzu wird (Gl. (233a)—(235)) auf dem Wege über das nichtexistierende Integral (233b) zu beweisen gesucht, daß

$$4\int_0^\infty \frac{\cos mx}{m+\sqrt{m^2+k^2}}\,dm \to i\pi H_0^{(1)}\left(\frac{ikx}{\sqrt{2}}\right), \quad \text{für } x\to\infty \tag{1}$$

gilt; hierin ist $k = k_1 \cdot e^{-\frac{i\pi}{4}}$ eine Konstante und x der Abstand eines in der Erdoberfläche liegenden Aufpunktes von der Leitung. Dieses Integral ist aber identisch gleich

$$\frac{4}{k^2x^2} + \frac{2\pi}{kx} H_1^{(1)}(ikx), \tag{2}$$

verschwindet also für $x\to\infty$ so wie das reziproke Quadrat des Abstandes x, und nicht exponentiell, wie die Hankelschen Funktionen, so daß die Unrichtigkeit der Formel (1) und damit des O.schen Beweises evident wird.

Alle diejenigen Formeln von Kap. VIII, welche durch die Anwendung der Rüdenbergschen Theorie auf von der Leitung weit entfernte Aufpunkte entstanden sind, sind daher unrichtig; alle diese Formeln lassen nämlich das elektrische Feld an der Erdoberfläche so wie $\frac{e^{-\frac{k_1 x}{\sqrt{2}}}}{\sqrt{x}}$ verschwinden, während es in Wirklichkeit so wie $1/x^2$ abnimmt. Ein ähnlicher Fehler haftet übrigens einigen Formeln von § 43 und § 44 (Kap. IX) an, welche sich auf Erdtelegraphie zwischen zwei an der Erdoberfläche befindlichen Stationen beziehen. Daß andere Autoren, wie I. R. Carson, G. Haberland und der Referent, diese Induktionswirkungen, deren genaue Kenntnis von großer Bedeutung ist, auf analytisch einwandfreie Weise eingehend behandelt haben, erfährt der Leser nicht. Die Ausgangsüberlegungen dieser Arbeiten sind zumeist in den Text aufgenommen worden, jedoch (so wie im ganzen Buche) unter Verzicht auf jeglichen Hinweis auf das Literaturverzeichnis am Schlusse des Bandes.

Das anregende Buch wird nicht nur dem Lernenden, sondern auch den selbst an der Entwicklung dieses Arbeitsgebietes Beteiligten manches Neue bringen.

F. Pollaczek.

W. Heine, Elektrische Bodenforschung, ihre physikalischen Grundlagen und ihre praktische Anwendung. Nr. 8 der Sammlung geophysikalischer Schriften, herausgegeben von C. Mainka. Gr. 8°. XI u. 222 S. Berlin, Gebrüder Borntraeger. 1928. RM 18.—.

Das Buch ist in drei Abschnitte gegliedert. Im ersten und zweiten werden die Methoden beschrieben, die auf der Ausmessung eines im Erdboden erzeugten elektromagnetischen Feldes beruhen. Im dritten Abschnitt wird die Methode der elektrischen Schwingungen behandelt. Ein Anhang, enthaltend ein „Verzeichnis der Deutschen Reichspatente elektrischer Erderforschungsmethoden", gibt Aufschluß über die historische Entwicklung des Gegenstandes.

Im Vorwort hebt der Verfasser hervor, „daß zur praktischen Anwendung der Methoden die Zusammenarbeit von Physiker und Geologen unerläßlich ist". Von welcher Art diese Zusammenarbeit ist,

Digitized by Google

erfährt man aus dem folgenden Satz: „Der Geologe muß dem Physiker vor Beginn einer Untersuchung sagen, in welcher Form eine gesuchte Einlagerung an einem bestimmten Ort vorkommt und welches die dortigen tektonischen und sonstigen Verhältnisse sind; der Physiker setzt darauf nach physikalischen Gesichtspunkten die Messung an."

Die elektrische Erforschung geologisch unbekannter Gebiete und insbesondere die Entdeckung neuer Lagerstätten wäre hierdurch ausgeschlossen. Ich möchte meinen, daß der Verfasser die praktische Bedeutung der elektrischen Bodenforschung unterschätzt und daß sein Urteil nur jenen speziellen Teil der elektrischen Bodenfoschung trifft, den er in Abschnitt 1 und 2 seines Buches so ausführlich behandelt hat und den er aus eigener Erfahrung kennt.

Heinrich Löwy.

H. Hahn, Handbuch für physikalische Schülerübungen. 3., verb. u. umgearb. Aufl. Gr. 8°. VI u. 453 S. Mit 340 Abb. Berlin, J. Springer. 1929. RM. 27.—, geb. RM. 28.40.

Da die schon so lange begonnene Arbeit an der allgemeinen Einführung der physikalischen Frontübungen an höheren Schulen heute mehr denn je durch Geldknappheit gehemmt wird, so muß man es sehr begrüßen, wenn der Verfasser, rühmlich bekannt als einer der Pioniere der Schülerübungen in Deutschland, seine reichen Erfahrungen auf diesem Gebiet in einer Neuauflage seines Hauptwerks zur Verfügung stellt, die nicht nur durch die Fülle des Gebotenen, sondern auch durch seine zweckmäßige Anordnung sich auszeichnet. Das Buch nimmt besondere Rücksicht auf den Fall, daß an einer Schule solche Übungen neu eingerichtet werden sollen und bringt daher zu Anfang eine Zusammenstellung der wichtigsten Versuche nebst dem dazu nötigen Gerät, während sich im Anhang außer Angaben über den Betrieb der Übungen und einem umfangreichen Bücherverzeichnis ein ausführliches Gerätverzeichnis mit vielen wertvollen Ratschlägen über Anschaffung und Instandhaltung einer Übungssammlung, Bezugsquellen u. dergl. findet. Sehr interessant ist der Abschnitt über die Entwicklung der Übungen in Deutschland. Die einzelnen Versuche sind in größter Ausführlichkeit behandelt; bei jedem finden sich Angaben über das notwendige Gerät, die Arbeitszeit und Vergleiche der verschiedenen Methoden. Im einzelnen unterscheidet sich die Neuauflage von den früheren u. a. durch eine stärkere Behandlung der Schwingungsvorgänge und den Übergang von der Tangentenbussole zum Drehspulinstrument. Im ganzen kann man sagen, daß das Handbuch den Besitz an klassischen schulreifen Übungen fast vollständig wiedergibt. Die Ausstattung ist vortrefflich. E. Nies.

H. Pettersson, Künstliche Verwandlung der Elemente (Zertrümmerung der Atome). Aus dem Schwedischen übersetzt von Elisabeth Kirsch. Gr. 8°. VIII u. 151 S. Mit 59 Abb. Berlin, W. de Gruyter & Co. 1929. RM 8.—, geb. RM 9.—.

Das gemeinverständliche Büchlein über Atomzertrümmerung, das Pettersson für seine schwedischen Landsleute schrieb, liegt nun in deutscher Übersetzung vor. Es enthält keinen trockenen wissenschaftlichen Bericht, sondern plaudert munter über alles Wissenswerte, von den Grundtatsachen der Radioaktivität und der Entdeckung der Atomzertrümmerung durch Meister Rutherford angefangen, bis zu den Einzelheiten der experimentellen Methoden, die bei den bekannten Wiener Untersuchungen von G. Kirsch und H. Pettersson zur Anwendung kamen — und die so lebendig geschildert sind, daß auch der Fachmann hier aus der Lektüre Gewinn schöpfen kann. Die Darstellung ist gleichmäßig objektiv und unpolemisch, auch dort, wo über die noch unaufgeklärten Unterschiede von den englischen Untersuchungsergebnissen berichtet wird. Der Leser wird im übrigen nicht nur mit Worten in „ein modernes alchemistisches Laboratorium" eingeführt, wo es „sichtbare" und „hörbare" Atomtrümmer gibt, die nach Bedarf selbst „im Fluge gewogen werden" können, er wird auf seinem Wege auch von einer größeren Anzahl instruktiver Abbildungen begleitet, unter denen sich manche bisher wohl ganz einzigartige Wiedergabe vorfindet. — Die bisherigen Ergebnisse der Atomzertrümmerung geben Veranlassung zu allgemeinen Betrachtungen über „die innerste Struktur der Materie", schließlich wird im Anschluß an Eddington „die Zeugenschaft der Sterne" aufgerufen, um dereinst die Frage zu beantworten nach der Entstehungsgeschichte der Atomkerne.

Ein flott und fröhlich geschriebenes Büchlein, das jedermann warm empfohlen sei.

A. Smekal.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der a. o. Professor an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Georg Madelung zum ord. Professor für Luftfahrt ebenda, der Privatdozent an der Universität München Dr. Heinrich Ott zum a. o. Professor für theoretische Physik an der Universität Würzburg, der Privatdozent für Meteorologie an der Technischen Hochschule Danzig Dr. Harald Koschmieder zum a. o. Professor ebenda.

Angebote.

Zum 1. Juli 1929 wird für das Marine-Observatorium ein

Meteorologe

gesucht

Gefordert wird abgeschlossene Hochschulbildung und praktische Tätigkeit an einem meteorologischen Institut. Erwünscht sind Kenntnisse auf dem Gebiete des Erdmagnetismus. Besoldung nach Vergütungsgruppe X des Reichsangestelltentarifvertrages. Ausführliche Bewerbungen mit Lebenslauf, Zeugnisabschriften und Angabe der bisherigen Tätigkeit sind zu richten an die

Marinewerft Wilhelmshaven

Personalamt für Angestellte

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Wurzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Digitized by Google

JUN 10 1929

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 13.70 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 11.20, im Ausland $ 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 10. Ausgegeben am 15. Mai 1929. Nr. 782. Printed in Germany. 30. Jahrgang.

INHALT:

S. Valentiner, Ernst Wagner, gestorben 1. November 1928. S. 281—290.

Originalmitteilungen:

A. Demski, Die experimentelle Prüfung des Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes für Elektronen, die aus einer Glühkathode austreten. S. 291—314.

F. Krüger und F. Maske, Über die Dielektrizitätskonstanten einiger Metalldämpfe. S. 314—320.

R. Fleischer, Beitrag zu R. Suhrmann, Wasserstoff-Ionen als Ursache für das Auftreten der lichtelektrischen spektralen Selektivität des Kaliums. S. 320—322.

A. Smits und H. Gerding, Über den photoelektrischen Effekt des Aluminiums und seiner Amalgame. I. S. 322—325.

F. A. Schulze, Ein Demonstrationsapparat zum Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz. S. 325—328.

Besprechungen:

R. Rothe, Höhere Mathematik für Mathematiker, Physiker und Ingenieure. S. 328.

L. Bull, La Cinématographie. S. 328.

P. Duckert, Zur Frage der Küstenbrechung und Peilschwankung elektromagnetischer Wellen. S. 328.

R. Gans, Der Zufall in der Physik. S. 328.

Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1929. S. 328.

Personalien. S. 328.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Mit einer Beilage des Seemann-Laboratoriums in Freiburg i. Br., betreffend: Komplette Röntgen-Einrichtungen für Laboratorien.

Digitized by Google

o. Prof. Dr. H. BARKHAUSEN

Direktor des Instituts für Schwachstromtechnik an der Technischen Hochschule in Dresden

ELEKTRONEN-RÖHREN

1. Band: **Elektronentheoretische Grundlagen — Verstärker.** 3. Auflage. VI u. 140 Seiten 8° mit 54 Abb. Brosch. RM 4.—, Ganzleinen RM 6.—

2. Band: **Röhrensender.** 3. Auflage. VI und 121 Seiten 8° mit 69 Abbildungen. Brosch. RM 4.—, Ganzleinen RM 6.—

3. Band: **Empfänger.** VI und 255 Seiten 8° mit 124 Abbildungen. Brosch. RM 8.—, Ganzleinen RM 10.—

Eine willkommene Ergänzung dazu ist das Buch von ***Prof. Dr. H. G. Möller,*** *Direktor des Instituts für angewandte Physik an der Universität Hamburg:*

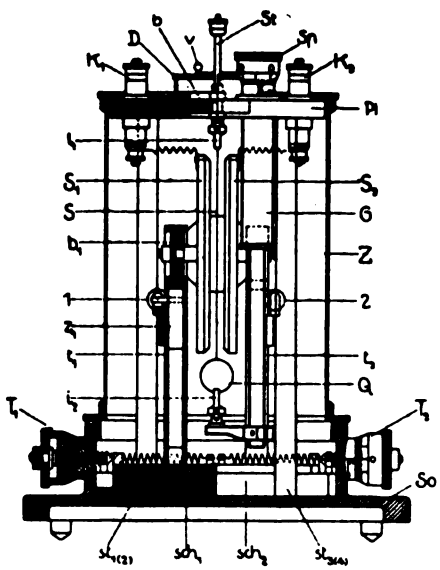
Behandlung von Schwingungsaufgaben mit komplexen Amplituden u. mit Vektoren

X, 128 Seiten. 8° mit 1 Tafel und 9 Abbildungen. Broschiert RM 6.—, Ganzleinen RM 8.—

VERLAG S. HIRZEL / LEIPZIG C 1

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923. Seite 166—170

Katalog 30, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 10 | 15. Mai 1929 | 30. Jahrgang

Redaktionsschluß für Nr. 12 am 1. Juni 1929.

INHALT:

S. Valentiner, Ernst Wagner, Gestorben 1. November 1928. S. 281.

Originalmitteilungen:

A. Demski, Die experimentelle Prüfung des Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes für Elektronen, die aus einer Glühkathode austreten. S. 291.

F. Krüger u. F. Maske, Über die Dielektrizitätskonstanten einiger Metalldämpfe. S. 314.

R. Fleischer, Beitrag zu R. Suhrmann, Wasserstoff-Ionen als Ursache für das Auftreten der lichtelektrischen spektralen Selektivität des Kaliums. S. 320.

A. Smits und H. Gerding, Über den photoelektrischen Effekt des Aluminiums und seiner Amalgame. I. S. 322.

F. A. Schulze, Ein Demonstrationsapparat zum Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz. S. 325.

Besprechungen:

R. Rothe, Höhere Mathematik für Mathematiker, Physiker und Ingenieure. S. 328.

L. Bull, La Cinématographie. S. 328.

P. Duckert, Zur Frage der Küstenbrechung und Peilschwankung elektromagnetischer Wellen. S. 328.

R. Gans, Der Zufall in der Physik. S. 328.

Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1929. S. 328.

Personalien. S. 328.

Ernst Wagner.

Gestorben 1. November 1928.

Von S. Valentiner, Clausthal.

Wenn man einem Freund und Kollegen, um ihn zu ehren, nach seinem Tode einige Zeilen widmet, durch die die Umwelt noch einmal aufmerksam werden soll auf das, was er war, was er erstrebte, und was ihm gelang, so folgt man damit nicht nur einer schönen Sitte, sondern vielmehr auch einem inneren Zwang, entsprungen aus dem Wunsche, sich noch einmal aufs Eindringlichste mit ihm zu unterhalten, und in der Überzeugung, daß auf diese eigentlich von ihm allein geführte Unterhaltung — denn wir lassen durch diese Zeilen ja nur seine Tätigkeit und seine Persönlichkeit zu uns sprechen — wohl gern alle diejenigen hören, die ihn als Mensch und als Forscher verehrt haben, — aber auch Fernstehende und Jüngere, wenn die Darstellung seiner Tätigkeit zugleich ein Stück Geschichte seiner Wissenschaft bedeuten kann. Gerade der, den wir heute so in unsern Kreis rufen möchten, Ernst Wagner, der naturfrohe und besinnliche Mensch, hat sich in seinem Leben gern über die Probleme, die ihn beschäftigten, anderen gegenüber ausgelassen und das oft mit einer Wärme, die erkennen ließ, mit welcher Energie er nach Klarheit rang. Nicht war es dabei nur seine Wissenschaft, die zur Unterhaltung den überreichen Stoff bot. Mit dem näheren Freunde wurde gar oft das Problematische und das Gesetzmäßige im menschlichen Leben und in der ganzen Natur behandelt und zwar von ihm nicht immer ohne Leidenschaft und doch bereits in seiner Studentenzeit mit einer überraschenden Abgeklärtheit, zu der ihn, wohlgeleitet von seinem Vater, reiches und intensives inneres Erleben, gründliches Nachdenken und eifrige Beschäftigung mit Philosophen, Dichtern, Musikern und Künstlern meist vergangener, ja meist klassischer Zeit geführt haben.

Wir dürfen hier, dem größeren Kreise der Aufmerkenden entsprechend, ihm nur in seine

Digitized by Google

wissenschaftlichen Probleme folgen. Aber auch sie lassen uns ja ihn selbst erkennen, wie jedes Menschen Werk ein Stück seiner Persönlichkeit ist.

Zuvor einige wenige Daten seines Lebens. Ernst Wagner wurde am 14. August 1876 zu Hildburghausen als Sohn des Augenarztes, des späteren Geh. Sanitätsrats Wagner in Meiningen, geboren und besuchte das Gymnasium in Meiningen. Das anfängliche Studium der Medizin vertauschte er, durch Röntgens Vorlesungen in Würzburg überaus stark gefesselt, sehr bald mit dem der Physik. Nach umfassendem, tiefgehendem Studium in Würzburg, Berlin und vor allem München, promovierte er 1903 in Physik bei Röntgen, in dessen Institut er dann lange Jahre Assistent war und zu dem er persönlich bis zuletzt in einem engen und und herzlichen Verhältnis stand. Im Frühjahr 1909 habilitierte er sich dort, wurde am 31. Januar 1915 a. o. Professor und erhielt im November 1919 einen besonderen Lehrauftrag für Physik. Einen Ruf auf die o. Professur für Physik an der Universität Rostock im Jahre 1921 lehnte er ab, weil er befürchtete, dort auf dem ihn besonders fesselnden Gebiet der Röntgenstrahlforschung nicht in genügendem Maße weiterarbeiten zu können. Dagegen übernahm er gern die o. Professur für Physik an der Universität Würzburg, die ihm zum 1. November 1922 angeboten wurde. Auf diesem Lehrstuhl traditioneller, meisterlicher Präzisionsarbeit, durch die Tätigkeit von Kohlrausch, Röntgen, Wien charakterisiert, für den er als eifrigster Anhänger der exakten Messung besonders geeignet war, sollte und wollte er, so schien es, sich wohlfühlen. Ein reiches Arbeitsprogramm, für das er das Institut ausbauen zu können hoffte, Mitarbeiter und Studenten und für ihn, der die Imponderabilien echter Menschlichkeit zu werten verstand, nicht weniger bedeutungsvoll: ein von Sorgen befreiendes Heim, in dem er auch die Kunst, insbesondere die Musik gern auf sich wirken ließ, diese Vorbedingungen für erfolgreiche Forschertätigkeit waren gegeben. Und doch entschied das Schicksal anders über ihn. Widrige von außen her andringende Kräfte ließen ihn in den ersten Jahren nicht zur Ruhe kommen und brachten ihm manche ärgerliche, böse und aufregende Stunde. Und als sie endlich überwunden waren, brach eine langwierige, schwere Krankheit über ihn herein, die seine Arbeitskraft mehr und mehr lähmte, und der er am 1. November 1928 nach nur 6 Jahren Tätigkeit im Würzburger Institut erlag.

Seinem zuverlässigen Wesen entsprach Art und Inhalt seines Vortrages und seiner Arbeit. Nicht ein Freund der vielen Worte war er doch unermüdlich bestrebt, seine Vorlesungen durch allerhand Beispiele so anschaulich wie möglich zu machen, so daß er manchen schönen und didaktisch wertvollen Vorlesungsversuch ersann und mit Begeisterung vorführte. Wie sein großer Lehrer Röntgen legte er besonderes Gewicht auf Genauigkeit der Darstellung, und hatte Sinn für die schon rein mnemotechnische Bedeutung eindrucksvoller Experimente. Kaum einen aber von seinen originellen Versuchen, die sein auch in seinen Arbeiten hervortretendes Bemühen nach Anschaulichkeit zeigen, hat er veröffentlicht. (2, 9, 26.)

In seiner Dissertation (1) aus dem Jahre 1903 behandelte Wagner die Möglichkeit genauer absoluter Hochdruckmessung, wozu sich, wie er zeigte, in erster Linie das vorzügliche Amagatsche Manometer eignet. Freilich ist kein Zweifel, daß auch dieser Apparat nur in der Hand eines in sorgfältigster Messung geübten Physikers den Forderungen genügen kann, die man an ihn als ein Instrument für absolute Messungen stellen muß. Genau aber gibt Wagner wenigstens die Arbeitsweise an, die zu sicheren Resultaten führen kann, und die etwas abweicht von der, die Amagat selbst empfiehlt. Bei sorgfältiger Befolgung dieser Arbeitsvorschriften und Vorsichtsmaßregeln läßt sich das Übersetzungsverhältnis der beiden aufeinander sitzenden Kolben von verschiedenem Querschnitt sehr genau bestimmen; sie müssen allerdings auch in den nachfolgenden Messungen befolgt werden, wenn die genaue Kenntnis dieses Verhältnis-

Digitized by Google

ses auf ca. $1^0/_{00}$ einen Wert haben soll. Er machte dabei auf die Bedeutung der „funktionellen" Querschnitte für die Bestimmung des Übersetzungsverhältnisses aufmerksam, die ein wenig abweichen von den etwa mit einem genauen Dickenmesser oder Mikroskop bestimmbaren, indem ein Teil des von Öl ausgefüllten Zwischenraumes zwischen Kolben- und Zylinderwand mitwirkt. Der Vergleich eines Manometers von Schäffer und Budenberg und eines Genfer Instrumentes mit dem Amagatschen von nun genau bekanntem Übersetzungsverhältnis führte ihn weiter auf eine eingehende Untersuchung der elastischen Nachwirkung solcher technischen Instrumente, eine Untersuchung, die, wenn auch nur an zwei Individuen vorgenommen, allgemein gültige Schlüsse ermöglichte und es wahrscheinlich machte, daß, wenn der Mechanismus der Übertragung von der Bourdonschen Röhre auf den Zeiger des Instruments nicht versagt, die elastische Nachwirkung (ebenso auch die Temperatureinflüsse) bei typischen Gebrauchsweisen der Manometer streng gesetzmäßig berücksichtigt werden kann. In späterer Zeit (4) hat Wagner in Gemeinschaft mit P. P. Koch das Amagat-Manometer nochmals geprüft und durch Druckmessungen mit Quecksilbersäulen bis ca. 25 m Höhe neu geeicht, wobei sich das Übersetzungsverhältnis als bis auf $^1/_2$ $^0/_{00}$ konstant zeigte und von neuem die früheren Bestimmungsmethoden des Übersetzungsverhältnisses bei Genauigkeitsansprüchen bis zu $1^1/_4$ $^0/_{00}$ als brauchbar erwiesen.

Die bei diesen Untersuchungen gewonnenen reichen Erfahrungen in der Messung und in der durch geeignete Dichtungsmaßnahmen möglichen Erhaltung hoher Drucke konnte er einige Jahre später bei einer von Röntgen veranlaßten Prüfung der interessanten Frage anwenden, welchen Einfluß der hydrostatische Druck auf die Stellung der Metalle in der thermo-elektrischen Spannungsreihe ausübt (3). Des Coudres hatte 1891 bei Quecksilber diese Frage zu beantworten gesucht und dabei unter Verwendung von Drucken bis zu 2 Atm. festgestellt, daß durch eine Temperaturdifferenz von einem Grad der beiden Berührungsstellen des Quecksilbers ohne Druck mit dem Quecksilber unter Druck von 1 Atm. eine Thermokraft von $2{,}09 \cdot 10^{-10}$ Volt entsteht. Agricola hatte dieses Resultat unter Verwendung von Drucken bis zu 100 Atm. bestätigt und die Untersuchung auf einige Amalgame ausgedehnt. Nun untersuchte Wagner den Druckeinfluß an 15 reinen Metallen und an Manganin und Konstantan unter Verwendung von Drucken bis 3000 Atm. — und konnte zeigen, daß die meisten Metalle durch den Druck eine Verschiebung in der thermoelektrischen Spannungsreihe nach Antimon erfahren. Die Kleinheit des Effektes — nur bei *Bi* und *Hg* ist der Druckeinfluß erheblich — erforderte größte Sorgfalt der Messung und eingehende Diskussion der Fehlermöglichkeiten. Wagner hat bei Besprechung der gewonnenen Resultate auch auf die Elektronentheorie der Metalle Bezug genommen, die ihn — man kann das auch aus einer anderen Arbeit (5) entnehmen — aufs lebhafteste interessierte und hat dabei auf die Schwierigkeiten, die Ergebnisse durch diese Theorie zu deuten, hingewiesen.

In den Jahren 1911—1913 hat sich Wagner mit Eigenschaften der Kanalstrahlen beschäftigt, die durch Messung des Dopplereffektes untersucht werden konnten. Zunächst legte er sich die Frage vor, ob die Abnahme

Digitized by Google

des Leuchtens der Kanalstrahlen mit zunehmender Entfernung von der Kathode mit einer Abnahme der Geschwindigkeit verbunden sei, was in der Abnahme der Größe des Dopplereffektes längs der Bahn sich äußern müßte (6). Überraschenderweise fand er dabei anfänglich eine Zunahme, konnte aber leicht zeigen, daß sie nur dicht hinter der Kathode auftritt, hervorgerufen durch eine Aluminiumstaubwolke (infolge Zerstäubens), die die langsamen Kanalstrahlteilchen zurückhielt, die schnellen durchließ. Außerhalb dieser Staubwolke war die Abnahme deutlich bemerkbar. Das Erlöschen der Lichtemission der Kanalstrahlen am Ende der Flugbahn wird danach nicht allein durch eine Verminderung der Zahl der Teilchen, sondern auch durch eine Verminderung der Geschwindigkeit der Teilchen bewirkt. — Wie diese Arbeit, zeigen auch die beiden anderen über Kanalstrahlen die Konsequenz seiner Schlüsse, das Streben nach Sicherheit der Erkenntnis und die gute Beobachtungsgabe. Die eine Untersuchung (7) unternahm er, weil ihm die bisherigen Nachweise der Reflexion der Kanalstrahlen nicht gegen jeden Einwand gesichert schienen. Von neuem, aber mit einer Anordnung, die der strengsten Kritik standhalten konnte, prüfte er, ob eine Reflexion wirklich bestehe, wie groß sie sei und ob es sich um eine regelmäßige oder diffuse Reflexion handle. Er ließ ein Kanalstrahlenbündel auf ein *-Al* oder *Au*-Scheibchen fallen mit einem Schlitz, durch den er den ankommenden Kanalstrahlen entgegen in den Raum zwischen Kathode und Scheibchen sehen konnte. In einem in dieser Sehrichtung (ca. 135^0 gegen die Kanalstrahlrichtung) eingestellten Spektrographen großer Dispersion nahm er die Wasserstofflinie H_γ auf und fand auf den Spektrogrammen in der Tat als Beweis der Reflexion eine durch den Dopplereffekt hervorgerufene Linienverschiebung nach Rot. Die Ausmessung ergab bemerkenswerterweise für *Al*, *Au* und Glas annähernd ein gleich großes und zwar diffuses Reflexionsvermögen. — In der anderen Veröffentlichung (8) beschreibt er den Nachweis der von Stark vorhergesagten „Feldkanalstrahlen", ein Seitenstück zu den „Feldkathodenstrahlen".

In der späteren Zeit wandte sich Wagner dem Gebiet der Röntgenstrahlspektroskopie zu, angeregt durch die Arbeit von v. Laue über Beugung und Interferenz der Röntgenstrahlen mit Hilfe von Kristallen, eine Arbeit, die im Münchener Institut entstanden war und deren Entstehung er daher aus nächster Nähe mit erlebt hatte. Seiner ganzen Einstellung entsprechend, verfolgte er auch hier hauptsächlich solche Probleme, deren Lösung sorgfältigste Präzisionsarbeit erforderte, und seine Tätigkeit auf diesem Gebiet war so erfolgreich, daß W. L. Bragg in der 5. Auflage seines Buches „X-Rays and Crystal Structure" (1925) ihn als den bezeichnet, dem man unter den deutschen Forschern die größten experimentellen Fortschritte auf diesem Gebiet zu danken habe. Zunächst reizte es ihn sogleich nach der v. Laueschen Entdeckung, durch einen direkten Versuch experimentell eindeutig zu bestätigen, daß den verschiedenen Interferenzpunkten eines Laue-Photogramms verschiedene Wellenlängen zuzuordnen seien, die durch den Kristall aus dem Spektrum des von der Antikathode der benutzten Röhre ausgehenden Primärbündels herausgeblendet sind (10). Die Anordnung für diese Prüfung war die folgende. Ein von dem Kristall abgebeugtes Röntgenstrahlbündel wurde auf einen zweiten gleichen Kristall geworfen, der diesem sekundären Bündel gegenüber sich in derselben Lage befand, wie der erste gegenüber dem primären Bündel. Die Unterschiede in den Photogrammen der vom ersten und der vom zweiten Kristall reflektierten Strahlung erbrachten den sicheren Nachweis, daß das vom ersten Kristall ausgehende, einem Interferenzpunkt entsprechende Bündel in der Tat monochromatisch war und überdies nicht erst im Kristall erregt worden sein konnte, sondern im primären Bündel vorhanden sein mußte. Die Schwierigkeit des Versuchs lag damals hauptsächlich in der Schwäche der ausgeblendeten Strahlung, die die Verwendung von stundenlangen Expositionszeiten nötig machte. In Gemeinschaft mit

Digitized by Google

Glocker (10, 13) führte er die Untersuchung erfolgreich durch, die gleichzeitig aber unabhängig und in anderer Form auch von anderen Forschern in Angriff genommen worden war in der Erkenntnis der Wichtigkeit, die die Beantwortung dieser Frage für die Weiterentwicklung der Vorstellungen über das Wesen der Röntgenstrahlung hatte.

Mit großem Eifer und experimentellem Geschick unternahm er es dann, die Vermutung der Herren Bragg und Siegbahn zu prüfen, daß die im Bereich der kurzen Wellen auf Spektralaufnahmen von de Broglie erkennbaren kontinuierlichen Banden mit scharf nach langen Wellen hin begrenzten Kanten dem Silber und dem Brom der empfindlichen Schicht in der photographischen Platte zuzuschreiben seien, und seine Arbeit (11, 12, 15), die ihn zugleich auf einige wichtige Beziehungen zwischen Absorption und Emission führte, brachte die volle Bestätigung. Jetzt nach einem Jahrzehnt ungewöhnlich großer Fortschritte in der Erkenntnis der Gesetzmäßigkeiten von Röntgenspektren ist man leicht geneigt, die Schwierigkeiten zu unterschätzen, die der richtigen Problemstellung der damaligen Zeit entgegenstanden, in der man tastend diesen oder jenen Weg einschlug, um Gesetzmäßigkeiten aufzufinden. Nur die klassische Konsequenz und Systematik, deretwegen das Studium jener Arbeiten immer wieder lohnend und anregend ist, konnte sie überwinden und greifbare Fortschritte erzielen. Wenn durch die Absorption der Röntgenstrahlung im Brom und im Silber der photographischen Schicht eine neue Röntgenstrahlung ausgesandt wird, die die Schwärzung hervorruft, so muß — das war Wagners Überlegung, die ihn bei diesen Versuchen leitete — dieser Effekt auch bei irgendeinem anderen passenden Metall, das in der Schicht oder direkt auf der Schicht als dünne Folie aufgetragen ist, erkennbar werden. In vorzüglicher Weise ließ sich das mit Zinn nachweisen und es ergab sich dabei eine gute Übereinstimmung der Wellenlänge der Absorptionsbandkante und der Wellenlänge der von dem Zinn durch Kathoden- oder Röntgenstrahlen erregten Fluoreszenzstrahlung. Die sorgfältige Nachprüfung an verschiedenen Elementen ließ bald erkennen, daß in Wirklichkeit stets eine kleine Differenz in den Wellenlängen der Bandkante und der emittierten K-Strahlung bestand, eine Differenz, die Wagner begründetermaßen als „Stokesschen Sprung" bezeichnete. Er selbst gab bereits die richtige Deutung dafür, die die von Einstein gezogenen Folgerungen aus der Quantentheorie nahelegte: Es wird nicht nur die K-, sondern auch die L-Serie angeregt. Als Verhältnis der beiden Wellenlängen der Bandkante und der K-Strahlung fand Wagner Werte, die mit der Atomnummer ein wenig ansteigen [zwischen 1,11 für Eisen (Atom Nr. 26) und 1,19 für Wolfram (Nr. 74)]. Anschließend daran zeigte er, bzw. machte er wahrscheinlich, daß der komplizierten L-Strahlung, die sich in drei Erregungsgruppen zerlegen läßt, drei solche Bandkanten entsprechen, was durch Beobachtungen von de Broglie bestätigt wurde. Auch in diesen Fällen zeigte sich ein „Stokesscher Sprung", und als Verhältnis der Wellenlängen der Absorptionsbandkanten (A_1 und A_2) und der zugehörigen L-Strahlungen (λ_α und λ_β) ergaben sich die Werte 1,24 und 1,20. Es war damit erwiesen, daß die beiden Linien von verschiedenen Absorptionsvorgängen herrühren, und erkennbar, daß die L_γ-Strahlung stets mit L_α und L_δ stets mit L_β auftritt. Beachtlich war der Hinweis, daß die Absorptionsbandkanten infolge ihrer experimentell einfachen Gewinnung sehr gut zur chemischen Analyse von Stoffen verwandt werden können.

Bald nach Abschluß dieser Arbeiten erschienen (16) seine vergleichenden Raumgittermessungen an verschiedenen Steinsalz- und Sylvinstücken mit homogenen Röntgenstrahlen und seine exakten Wellenlängen-Bestimmungen, eine Untersuchung, in der er der wichtigen Frage nachging, welche Vorsichtsmaßregeln getroffen werden müssen, welche Fehlerquellen zu beachten sind, wenn die gewonnenen Wellenlängen einen hohen Grad von Genauigkeit besitzen sollen. Es ergab sich dabei, daß die Grenze der Genauigkeit bei der Messung

Digitized by Google

des Ablenkungswinkels φ bzw. von λ/d, wenn d die Gitterkonstante ist, durch die asymmetrische Unschärfe der Spektrallinien gesetzt wird, die sich als Folge ihrer Interferenzentstehung in einer endlichen Tiefe des Kristalls darstellt. Trotzdem war die Genauigkeit und infolgedessen die Reproduzierbarkeit der Resultate von Wellenlängenmessungen an verschiedenen Steinsalzstücken verhältnismäßig gut, der Fehler wohl innerhalb von $^1/_3{}^0/_{00}$ der gemessenen Größe gelegen. — In späterer Zeit hat er durch Frida Oberlies (33) auch die Gitterkonstanten von *KCl* und *KBr* sowie der aus ihnen gebildeten Mischkristalle feststellen lassen, wobei sich eine genaue Bestätigung des Additionsgesetzes von Vegard ergab.

Durch diese Arbeiten vorbereitet, behandelte er nun in einem umfangreichen, wertvollen Bericht über die Spektroskopie der Röntgenstrahlen (17) eingehend und systematisch die hauptsächlichsten Fehlerquellen bei Präzisionsmessungen, u. a. insbesondere die Täuschungen, die man befürchten muß, wenn man mit feststehendem Kristall Spektralaufnahmen machen will (vgl. a. 14). Noch heute kann allen denen, die sich auf dem Gebiet der Röntgenspektroskopie messend betätigen wollen, das Studium dieses Berichtes warm empfohlen werden — noch heute, trotzdem doch natürlich jetzt in viele Lehrbücher wesentliche Teile der Resultate aufgenommen sind.

In den nun folgenden Untersuchungen widmet sich Wagner der Frage nach der Beschaffenheit des kontinuierlichen Spektrums. Grenzwellenlänge, Gesamtintensität und Intensitätsverteilung möglichst genau festzulegen, war eine überaus wichtige Aufgabe, der sich bereits mehrere namhafte Forscher zugewandt hatten. Auch für das kontinuierliche Röntgenspektrum galt, wie zuerst Duane und Hunt gezeigt hatten, das Einsteinsche photoelektrische Gesetz, wonach $e \cdot V = h \cdot \nu_m$ ist, wenn in diesem Fall V die vom Elektron mit der Ladung e durchlaufene Spannungsdifferenz (Spannung der Röhre), ν_m die Maximalfrequenz der ausgelösten Röntgenstrahlung, h die Plancksche universelle Konstante bedeutet. Es sagte das aus, daß das kontinuierliche Spektrum bei einer sehr genau definierten kleinsten Wellenlänge aufhören muß, deren genaue Messung bei verschiedenen bekannten Spannungen eine neue Methode der Bestimmung von h darstellte. Wagner hat mit bewundernswerter Präzision diese Methode angewandt (18, 21—25) und mit ihr für h den Wert $6{,}53 \cdot 10^{-27}$ erg. sek. gewonnen. Als Wellenlängenbereich kam für ihn bei der ihm zur Verfügung stehenden Hochspannungsakkumulatorenbatterie von einer Spannung bis 10000 Volt 1,2—2,7 *AE* in Frage. Als Gitter benutzte er einen *KCl*-Kristall, so daß der Winkelbereich 11—25° betrug. Sowohl die Spannung war bei dieser Wahl trotz der noch immer vorhandenen Schwierigkeit der Spannungsmessung wie der Winkel doch mit größerer Genauigkeit bestimmbar, als in der Anordnung von Duane und Hunt, die sehr hohe Spannungen (bis 40000 Volt) und einen Winkelbereich von nur 3—5° (Kalkspat) benutzten. Erschwerend wirkte freilich, daß bei der geringen Spannung die Strahlungsintensität recht klein war. Ausführlich berichtet Wagner über alle Einzelheiten seiner Anordnung und seiner Messungen, um den Fachgenossen vollen Einblick in die mögliche und erreichte Genauigkeit der neuen h-Bestimmung zu geben, den man bei derartigen grundlegenden Messungen fordern muß, aber leider oft infolge von ungenügenden Angaben nicht gewinnen kann, worüber Wagner selbst klagt. Von Wichtigkeit war noch in Anbetracht der Impulsbreiten — Theorie von Wien und Sommerfeld, daß Wagner mit Sicherheit die völlige Unabhängigkeit der Maximalfrequenz von der Richtung der ausgestrahlten Röntgenstrahlung (dem Azimut zwischen Röntgen- und Kathodenstrahlung) nachweisen konnte. Die spektrale Intensitätsverteilung ergab sich dagegen vom Azimut ein wenig abhängig, derart, daß bei Emission in einem Winkel von 135° gegen den Kathodenstrahl das kurzwellige Spektralgebiet eine relativ schwächere Intensität zeigte als bei einer Emission in einem Winkel von 90° gegen ihn.

Digitized by Google

Auf Wagners Anregung unternahm Feder eine Neubestimmung von h nach dieser Methode und mit im wesentlichen denselben Hilfsmitteln aber erhöhter Genauigkeit der Messung von Winkel und Spannung und fand dabei für h $6{,}547 \cdot 10^{-27}$ erg. sek. (34).

Außer der Bestimmung der Grenzwellenlänge interessierte Wagner der wahre Intensitätsverlauf des kontinuierlichen Spektrums und seine Abhängigkeit von der Spannung und von dem Antikathodenmaterial. Den Verlauf mit der für die früheren Untersuchungen benutzten Anordnung zu bestimmen war nur möglich, wenn eine gesonderte Untersuchung Aufschluß gab 1. über das Reflexionsvermögen der benutzten Kristalle gegenüber der Röntgenstrahlung verschiedener Wellenlänge, 2. über die Absorption der Kathoden- und Röntgenstrahlung in der Antikathode und 3. über den Zusammenhang zwischen Ionisationswirkung und Strahlungsintensität bei verschiedener Wellenlänge, abgesehen davon, daß man die Absorptionen in Luft und im Aluminiumfenster der Röhre und die Einflüsse der Beschaffenheit der Ionisationskammer auf das Meßergebnis berücksichtigen mußte. Es verstand sich daher für Wagner von selbst, zunächst in diesen Fragen eine Klärung herbeizuführen, und so nahm er die Aufgabe in Angriff, die Intensität der Reflexion von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge an Kalkspat und Steinsalz zu bestimmen (23). Der unter 2. genannten Nebenuntersuchung widmete sich unter Wagners Leitung sein Schüler und Mitarbeiter Kulenkampff, der auch bei der ersteren Arbeit mitwirkte (24). Von einer Prüfung des unter 3. genannten Zusammenhangs wurde zunächst abgesehen, da man hier einen Parallelismus annehmen durfte, und mindestens eine Verschleierung von Gesetzmäßigkeiten zwischen Intensitätsverteilung und Spannung oder dergleichen viel weniger dadurch zu erwarten war als durch die zwei anderen Einflüsse. Die von den genannten Einflüssen befreiten Meßresultate, die sich bei der Intensitätsmessung der Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge und verschiedener Herkunft (Antikathodenmaterial) bei verschiedenen Rohrspannungen ergaben, und die wir diesen schönen Untersuchungen Wagners und Kulenkampffs verdanken, sind bekanntlich bemerkenswert einfach und lassen sich durch die Gleichung wiedergeben:

$$I_\nu = C\{Z(\nu_m - \nu) + bZ^2\}$$

wenn I_ν die Intensität der Frequenz ν, Z die Ordnungszahl des Antikathodenmaterials und b und C von Spannung und Ordnungszahl unabhängige Konstanten sind. Durch ν_m hängt I_ν mit der Spannung V zusammen, mit der sie also linear ansteigt. Auch für die Gesamtstrahlungsintensität I ergibt sich daraus eine einfache Abhängigkeit von der Spannung, wenn man darunter versteht: $I = \int_0^{\nu_m} I_\nu \, d\nu$ und annimmt, daß die Abhängigkeit des I_ν von ν bis zu längsten Wellen ($\nu = 0$) extrapoliert werden darf. Eine besonders sichere Stütze der Resultate brachte der Nachweis, daß sie unabhängig waren von der Wahl des reflektierenden Kristalls (Steinsalz oder Kalkspat), wenn das Reflexionsvermögen berücksichtigt wurde.

Was die Reflexionsmessungen selbst anbetrifft, deren Ergebnisse ja auch an sich von Interesse sind, so wurden sie von Wagner für die Wellenlängen 1,39, 1,54, 1,75 und 1,93 AE. (die *Cu*- bzw. *Fe-K*-Strahlung) durchgeführt. Die Methode war „die der einfachen und doppelten Reflexion", bei der die Intensität der *K*-Strahlung nach der Reflexion an einer Kristallfläche mit der an zwei Flächen mittels Ionisationsmessung verglichen wird. Auch hier wandte Wagner übrigens die Vorsichtsmaßregel der kontinuierlichen Drehung des Kristalls an, an dem die zweite Reflexion stattfand, was freilich den Aufbau noch weiter komplizierte. Es ergab sich dabei, daß der Reflexionskoeffizient von Kalkspat nahezu unabhängig von der Wellenlänge ist, während er bei Steinsalz mit wachsender Wellenlänge stark abnimmt. Wertvoll war, daß Wagner bei dieser Gelegenheit auch das Intensitätsverhältnis der in erster und in zweiter Ordnung an den Kristallen reflektierten Strahlen bestimmte, das die theoretisch zu erwartende

Digitized by Google

Größe zeigte. — Im Anschluß an diese Untersuchung hat später Nies (30) auf Veranlassung von Wagner durch Messung des Reflexionsvermögens von Kalkspat für Cu-K_α-Strahlung bei der Temperatur der flüssigen Luft auch die Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt.

Welchen starken Einfluß die Absorption der Kathoden- und Röntgenstrahlen im Antikathodenmaterial auf das direkte Resultat der Strahlungsmessung bei verschiedenen Wellenlängen ausübt, zeigte deutlich die Untersuchung von Kulenkampff (24). Schon in einem zusammenfassenden Bericht über das kontinuierliche Spektrum hatte Wagner (19) die Ansicht vertreten, daß die bereits früher beobachtete erhebliche Schwächung der Spektren von Fe bis Cu im Gebiet der Wellenlängen, die kleiner sind als die Wellenlänge der K-Absorptionskante, durch die selektiv verstärkte Absorption gerade dieser Wellenlängen in der Antikathode hervorgerufen sein müsse. Errechnet wurde die Größe des Einflusses von Kulenkampff aus dem Einfluß, den die Änderung des Austrittswinkels der Röntgenstrahlung aus der Antikathodenoberfläche bei festgehaltenem Winkel von 90^0 zwischen Kathoden- und Röntgenstrahl auf die Größe der Absorption ausübte. Bei den kleinen Kathodenstrahlgeschwindigkeiten, die in der Arbeit benutzt wurden, war die Eindringungstiefe nur von der Größenordnung 10^{-5} — 10^{-6} cm, so daß die Unebenheiten der Oberfläche bzw. die Politur für die Absorption der Röntgenstrahlen eine erheblichere Rolle spielten als das Eindringen der Kathodenstrahlen, zumal der Absorptionskoeffizient für Röntgenstrahlen, auf die Dichte bezogen, ungefähr mit Z^3 wächst. Um so wichtiger war die experimentelle unmittelbare Bestimmung der Gesamtabsorption an der benutzten Antikathode selbst.

Auch Wagners letzte Arbeit (28, 29, 31, 32) stellt eine große und wertvolle, ausgesprochene Präzisionsarbeit dar, in der er mit Unterstützung der Herren Ott und Haas die Polarisation spektral zerlegter Röntgenstrahlen untersuchte. Sie knüpft an an den Nachweis von Barkla aus dem Jahre 1905, daß aus dem Röntgenrohr senkrecht zu den Kathodenstrahlen eine Röntgenstrahlung austritt, die teilweise polarisiert ist. Mit der durch die Lauesche Entdeckung erweiterten Kenntnis und mit den modernen Hilfsmitteln ging Wagner der Abhängigkeit des Polarisationsgrades von verschiedenen Faktoren nach, wobei er besonderes Gewicht darauf legte, die Messungen in einem möglichst engen Spektralbereich des kontinuierlichen Spektrums ausführen zu können, um zu klareren Resultaten zu gelangen, als es Kirkpatrick durch Filterung der primären Strahlung mit Hilfe von Aluminiumblechen vermochte. Seine bereits 1926 angegebene Methode (28) bestand darin, daß er das Primärbündel auf die unter 45^0 dagegen geneigte Netzebene eines Kristalls fallen ließ, die einen kleinen einigermaßen monochromatischen Wellenbereich $\Delta\lambda$ aus dem kontinuierlichen Spektrum unter 90^0 zum Primärstrahl reflektierte und zwar, je nach ihrer Lage zum Kathodenstrahlbündel, einmal in der Ebene vom Kathoden- und Primärstrahl und dann in der dazu senkrechten Ebene. Dadurch, daß er bei verschieden hoher Spannung, also verschiedenem ν_m, wenn auch demselben λ, den Intensitätsunterschied der in den beiden Richtungen reflektierten Strahlen bestimmte, erhielt er darüber Aufschluß, ob auf die Größe des Polarisationsgrades (das Verhältnis der Reflexionsintensität senkrecht zu den Kathodenstrahlen zu der parallel zu ihnen) die Lage des Winkelbereiches $\Delta\lambda$ zur Grenzwellenlänge und zur Wellenlänge der Maximalintensität im kontinuierlichen Spektrum einen Einfluß habe, — und erhielt somit prinzipiell, wenn auch indirekt Aufschluß über die Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Wellenlänge. In der Wahl der zu benutzenden Wellenlänge war er nicht ganz frei; er mußte einen Bereich nehmen, in dem keine Fluoreszenzlinien der verwendeten Antikathodenmetalle und eventuell darin enthaltener Verunreinigungen lagen. Mit der ihm von seinen früheren Untersuchungen her zur Verfügung stehenden Hochspannungsbatterie von ca. 11000 Volt erhielt er bei ca. 2 AE. einen

Digitized by Google

solchen Spektralbereich, der sich auch insofern als geeignet erwies, als er bei dieser Spannung in der Nähe des Intensitätsmaximums des Spektrums lag. Die Verwendungsmöglichkeit dieser Strahlung für die Untersuchung hing nun aber weiter davon ab, ob es ein Material gab mit geeignetem Netzebenenabstand, derart, daß bei der Stellung der Netzebenen unter 45^0 zum Primärstrahl eben gerade diese Wellenlänge reflektiert wurde. Im Steinsalz lag ein solches Material vor und die 100-Ebene reflektierte die 2 AE.-Strahlung in zweiter Ordnung in die Richtung von 90^0 gegen die Primärstrahlung. Sie tat es freilich mit so geringer Intensität, daß größte Empfindlichkeit der Meßanordnung nötig war und die Gefahr manchen Fehlereinflusses vorlag. Zur Messung der Intensität diente wie bei früheren Untersuchungen die Ionisationskammer. Als Resultat ergab sich bei verschiedenem Antikathodenmaterial der gleiche Polarisationsgrad 1,4 bei der höchsten benutzten Spannung und höhere Werte (bis 2,7) bei niedrigeren Röhrenspannungen, Werte die beschleunigt anstiegen bei Annäherung an die Minimalspannung.

Mit bewundernswerter Sorgfalt prüfte Wagner seine Apparatur auf mögliche Fehler und untersuchte genau die Einflüsse der unvermeidlichen Abweichungen der wahren Versuchsbedingungen von den vorausgesetzten. U. a. war insbesondere zu entscheiden, ob der Polarisationsgrad von dem gleichzeitigen Auftreten einer ungefähr gleich harten Eigenstrahlung des Antikathodenmaterials abhing. Die Beantwortung dieser Frage war deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil die Eisen-*K*-Strahlung (1,9365 AE.) dem untersuchten Wellenbereich 1,952 bis 2,007 AE. sehr nahe lag und in den Antikathodenmaterialien Spuren von Eisen enthalten sein konnten. Ein besonderer Versuch mit einer Eisenantikathode ergab kein anderes Resultat in bezug auf die Polarisation als die Versuche mit *Pt*- und *Ag*-Antikathode, so daß ein Einfluß solcher ungefähr gleichharter Eigenstrahlung nicht angenommen werden konnte.

Eine wertvolle Ergänzung fand diese Arbeit in der von Wagner angeregten Untersuchung der Polarisation der charakteristischen Strahlung durch Haas (32) im Würzburger Institut. Mit Benutzung einer Eisen-Antikathode fand er mit einem der Wagnerschen Anordnung analogen Aufbau bei Röhrenspannungen zwischen 12,6 und 7,4 KV. keine Spur von Polarisation (die Anregungsgrenze der *Fe-K*-Strahlung ist 7,1 KV.).

Durch diese Arbeiten sind die wesentlichen Fragen, die sich auf die Polarisation der Röntgenstrahlen beziehen, beantwortet mit einer Sorgfalt und Exaktheit, daß ein Zweifel an ihre Richtigkeit nicht aufkommen kann. So hat sich Wagner auch in seiner letzten Arbeit wie in den übrigen, als ein Forscher erwiesen, wie ihn sein großer, von ihm überaus verehrter, aber auch ihm zugetaner Lehrer Röntgen aus jedem seiner Schüler zu erziehen bestrebt gewesen ist.

Literaturnachweis.

1) E. Wagner, Metallmanometer als Hochdruckpräzisionsmesser, geprüft mit dem Amagatschen Manometer. Ann. **15**, 906, 1904. (Diss. München 1903.)

2) E. Wagner, Notiz über eine stroboskopische Erscheinung an schwingenden Stimmgabeln. Ann. **21**, 574, 1906.

3) E. Wagner, Über den Einfluß des hydrostatischen Druckes auf die Stellung der Metalle in der thermoelektrischen Spannungsreihe. Ann. **27**, 955, 1908.

4) P. P. Koch u. E. Wagner, Über absolute Messung hoher Drucke mit dem Amagatschen Manometer. Ann. **31**, 31, 1910.

5) E. Wagner, Über gesetzmäßige Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle beim Schmelzen. Ann. **33**, 1484, 1910.

6) E. Wagner, Über Änderungen des Dopplereffekts von Wasserstoffkanalstrahlen längs ihrer Flugbahn. Physik. Zeitschr. **13**, 257, 1912.

7) E. Wagner, Über die Reflexion von Wasserstoffkanalstrahlen. Ann. **41**, 209, 1913.

8) E. Wagner u. J. Kutschewski, Über „Feldkanalstrahlen". Ann. **42**, 665, 1913.

9) E. Wagner, Zur Demonstration der Polarisation der Röntgenstrahlen. Physik. Zeitschr. **14**, 787, 1913.

Digitized by Google

10) E. Wagner, Experimenteller Beitrag zur Interferenz der Röntgenstrahlen, nach Versuchen, gemeinsam mit R. Glocker. Physik. Zeitschr. **14**, 1232, 1913.

11) E. Wagner, Spektraluntersuchungen an Röntgenstrahlen, nach Versuchen, gemeinsam mit Joh. Brentano. Münch. Ber. 1914, S. 329.

12) E. Wagner, Spektraluntersuchungen an Röntgenstrahlen I. Ann. **46**, 868, 1915.

13) R. Glocker, Interferenz der Röntgenstrahlen und Kristallstruktur. Ann. **47**, 377, 1915.

14) E. Wagner, Das Röntgenspektrum des Platins. Physik. Zeitschr. **16**, 30, 1915.

15) E. Wagner, Spektraluntersuchungen an Röntgenstrahlen II. Münch. Ber. 1916, S. 31.

16) E. Wagner, Über vergleichende Raumgittermessungen an Steinsalz und Sylvin mittels homogener Röntgenstrahlen und über deren exakte Wellenlängenbestimmung. Ann. **49**, 625, 1916.

17) E. Wagner, Über Röntgenspektroskopie. Zusammenfassender Bericht. Physik. Zeitschr. **18**, 405, 432, 461 u. 488, 1917.

18) E. Wagner, Spektraluntersuchungen an Röntgenstrahlen. Über die Messung der Planckschen Quantenkonstante h aus dem zur Erzeugung homogener Bremsstrahlung notwendigen Minimumpotential. Ann. **57**, 401, 1918.

19) E. Wagner, Bericht über das kontinuierliche Röntgenspektrum. Jahrb. d. Rad. u. El. **16**, 190, 1920.

20) E. Wagner, Über die Grundlagen der Röntgenspektroskopie. Naturw. **8**, 973, 1920.

21) E. Wagner, Atombau und Röntgenspektra. Zeitschr. f. Elch. **26**, 260, 1920.

22) E. Wagner, Über Spektraluntersuchungen an Röntgenstrahlen. Physik. Zeitschr. **21**, 621, 1920.

23) E. Wagner und H. Kulenkampff, Die Intensität der Reflexion von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge an Kalkspat und Steinsalz. Ann. **68**, 369, 1922.

24) H. Kulenkampff, Über das kontinuierliche Röntgenspektrum. Ann. **69**, 548, 1922.

25) E. Wagner u. H. Kulenkampff, Das kontinuierliche Röntgenspektrum. Physik. Zeitschr. **23**, 503, 1922.

26) E. Wagner, Zur Umkehrung der Natriumlinie. Zeitschr. f. phys. Unterr. **37**, 190, 1924.

27) E. Wagner, Zur Deutung des Comptoneffektes. Sitz-Ber. phys. und med. Ges. Würzburg **50**, 8, 1925.

28) E. Wagner, Versuche über die Polarisation spektral zerlegter Röntgenstrahlen. Sitz.-Ber. phys.-med. Ges. Würzburg **51**, 1, 1926.

29) E. Wagner u. P. Ott, Weitere Versuche über die Polarisation spektral zerlegter Röntgenstrahlen. Sitz.-Ber. phys.-med. Ges. Würzburg **51**, 65, 1926.

30) E. Nies, Über den Einfluß tiefer Temperatur auf die Reflexion von Röntgenstrahlen an Kalkspat. Ann. **79**, 673, 1926.

31) E. Wagner u. P. Ott, Versuche über die Polarisation spektral zerlegter Röntgenstrahlen. Ann. **85**, 425, 1928.

32) H. Haas, Über die Polarisation der Eisen-K_α-Strahlung. Ann. **85**, 470, 1928.

33) F. Oberlies, Bestimmung der Gitterkonstanten an der Mischkristallreihe KCl—KBr. Ann. **87**, 238, 1928.

34) H. Feder, Beitrag zur h-Bestimmung. Ann. **1**, 497, 1929.

Digitized by Google

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die experimentelle Prüfung des Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes für Elektronen, die aus einer Glühkathode austreten.

Von Adolf Demski.

A. Einleitung und Rückblick auf die bereits über das gleiche Thema veröffentlichten Arbeiten.

In den letzten Jahren ist wiederholt untersucht worden, ob die Geschwindigkeitsverteilung der aus einer glühenden Kathode austretenden Elektronen dem Maxwellschen Gesetz gehorcht. Einige Forscher haben die Gültigkeit bestätigt, einige nicht. Wenn es auch vom theoretischen Standpunkt aus wahrscheinlich ist, daß das Maxwellsche Gesetz gilt, so sind auch Abweichungen denkbar, weil es sich bei der Elektronenemission nicht um Gleichgewichte, sondern um Strömungen handelt.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist nicht nur die Gültigkeit des Maxwellschen Gesetzes erneut zu prüfen, sondern namentlich die Fehlerquellen der bisherigen Messungen festzustellen.

Es wird — wie vorausgenommen werden mag — die Gültigkeit des Gesetzes für alle Glühkathoden bestätigt werden. In diesem Fall bietet dann die elektrische Messung der Geschwindigkeitsverteilung, wie gleich gezeigt werden soll, eine bequeme Methode der Temperaturbestimmung.

Die Methode der Temperaturbestimmung.

Die Elektronen verlassen — wie angenommen werden soll — den Glühdraht mit einer Temperaturgeschwindigkeit, die nach dem Maxwell-

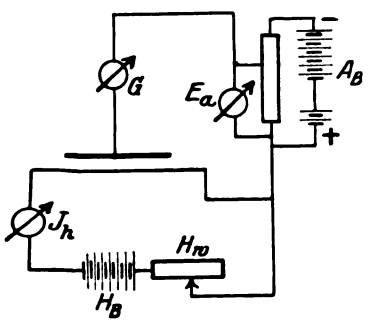


Fig. 1.

schen Gesetz verteilt ist. Liegt nun an der Anode ein gegen den Glühdraht negatives Potential (Fig. 1), so gelangen alle die Elektronen auf die Anode, für die $\frac{m v_r^2}{2} \geq \varepsilon\varphi$ ist; es kommt ein Strom J_a zustande, der mit wachsenden Gegenspannungen φ entsprechend dem Maxwellschen Gesetz abnimmt. Da das Maxwellsche Gesetz:

$$\Delta N = C e^{-\frac{m}{2KT}(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2)} \Delta\dot{x}\Delta\dot{y}\Delta\dot{z} \quad T_{\text{abs.}}$$

enthält, so wird die J_a-φ-Kurve auch von T abhängen. Führt man auf diese Grundlagen die Berechnung des Elektronenstroms in Abhängigkeit von φ und T für den einfachen ebenen Fall durch (Glühblech gegenüber planparalleler Anode), so erhält man:

$$J = J_s e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{KT}}. \qquad (1)$$

J_s = Sättigungsstrom,
ε = Elektronenladung gleich $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. c. g. s.
K = Boltzmannsche Konstante gleich $136 \cdot 10^{-16}$ erg/oC.

Mißt man J und φ, so kann man aus Gl. (1) umgekehrt die Temperatur T berechnen. Nach Logarithmieren und Differenzieren von Gl. (1) erhält man

$$T_e = \frac{-\varepsilon}{K} \cdot \frac{d\varphi}{d \ln J}. \qquad (2)$$

Die Temperatur T_e sei mit „elektrisch gemessener Temperatur" bezeichnet. Für die zylindrische Anordnung gelten genau dieselben Überlegungen, die aber zu einer etwas komplizierteren Formel führen. Um die Gültigkeit des Maxwellschen Gesetzes zu prüfen, ist zu untersuchen, ob $d\varphi/d \ln J$ konstant ist und ob die elektrisch gemessene Temperatur T_e, mit der nach anderen Methoden gemessenen Temperatur T übereinstimmt.

Das Ergebnis der bisher über dieses Thema veröffentlichten Arbeiten ist folgendes: Schottky[1]) hat die elektrischen Temperaturen für Wolfram 10 bis 30 Proz. zu hoch gefunden. Um den Einfluß des elektrischen und magnetischen Feldes des Heizstromes auf die Elektronen zu beseitigen, ist hier mit einem mechanischen Umschalter gearbeitet worden. L. H. Germer[2]) fand mit einem 500periodischen Wechselstromunterbrecher richtige Werte für T_e bei Wolfram. Weshalb mit einem elektrischen Unterbrecher gearbeitet worden ist und nicht mit einem mechanischen, ist in der Arbeit nicht erwähnt. Bemerkenswert aus dieser Arbeit ist noch die Konstruktion der Versuchsröhre (Fig. 2). Außer der Meßanode M befindet sich um den Glühdraht G noch die Schutzanode S. Das Mittelstück der Schutzanode besteht aus dünnen Nickeldrähten

1) Schottky, Ann. d. Phys. **44**, 1914.
2) L. H. Germer, Phys. Rev. 1925, Bd. 25.

Digitized by Google

parallel zum Faden. Die Schutzanode S soll verhindern, daß Photoelektronen aus der Meßanode M austreten. Wegen des positiveren Potentials des Heizfadens gegen die Anode, würden diese Elektronen dem Anodenstrom entgegenfliegen und dessen Wert fälschen. In derselben Arbeit[2]) ist auch erwähnt, daß Dr. C. Davisson die Gültigkeit des Maxwellschen Gesetzes gefunden hat für Elektronen, die aus einem mit Barium- oder Strontiumoxyd bedeckten Platinfaden austreten. Rothe[3]), der die Messungen an handelsüblichen Oxydröhren mit einem mechanischen Unterbrecher ausführte, fand für T_e zu hohe Werte. Für das Verhältnis T_e/T_w[4]) ergab sich der Faktor $1{,}5 \div 2{,}2$. Der exponentielle Charakter des Anodenstroms Gl. (1) wurde

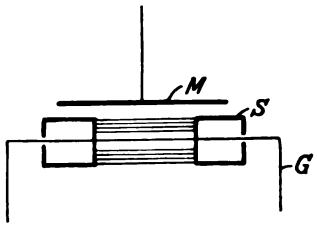


Fig. 2.

aber trotzdem bestätigt. Hiernach wäre also die mittlere Temperaturgeschwindigkeit der Elektronen eine wesentlich höhere als die nach dem Maxwellschen Gesetz sein soll. In einer weiteren, von F. Detels[5]) veröffentlichten Arbeit sind ohne Unterbrecher für Wolfram und Oxyd die elektrischen Temperaturen 10—20 Proz. höher gefunden worden, als die aus dem Widerstand bestimmten.

Die widersprechenden Resultate der bisher veröffentlichten Arbeiten bedürfen noch der Aufklärung, und zwar bestehen folgende Fragen:

Wenn man von der naheliegenden Annahme ausgeht, daß das Maxwellsche Gesetz richtig ist,

1. Weshalb gibt der mechanische Unterbrecher falsche Temperaturen?
2. Weshalb gibt der elektrische Unterbrecher richtige Temperaturen?
3. Wie sind die Abweichungen der ohne Unterbrecher gemessenen Temperaturen zu erklären?
4. Neu hinzu tritt die Frage, ob die Gültigkeit des Maxwellschen Gesetzes vom Grad der Formierung[4]) abhängt?
5. Welche Bedingungen sind schließlich für eine gute Temperaturmessung erforderlich?

3) Rothe, Zeitschr. f. Phys. **36**, 1926.

4) T_w heißt, die Kontrolltemperatur ist aus dem Widerstand bestimmt.

5) F. Detels, Zeitschr. f. Hochfrequenztechnik **30**.

Die aufgefundenen Fehler der früheren Messungen sollen in der Weise demonstriert werden, daß durch einfache Änderungen der Schaltung an derselben Röhre die aufgefundenen Fehlerquellen ein- und ausgeschaltet werden können, und dadurch erst die früheren falschen Resultate reproduziert und dann die richtige Messung vorgeführt werden kann.

Bevor zur Beschreibung der verschiedenen Meßanordnungen und der Diskussion ihrer Ergebnisse übergegangen wird, soll erst ein kurzer Überblick über die Theorie (B) und den Einfluß der Fehlerquellen (C) gegeben werden.

B. Theoretischer Überblick.

Unter der Annahme, daß die den Glühfaden verlassenen Elektronen dem Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz gehorchen, hat Schottky[1]) für den Emissionsstrom die Formel abgeleitet:

$$J = J_s \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{n}\, e^{-n}, \quad \text{wo } n = \frac{\varepsilon\varphi}{KT}. \tag{3}$$

Durch Logarithmieren und Differenzieren dieser Formel erhält man

$$\left.\begin{aligned} &\ln J/J_s = -\frac{\varepsilon\varphi}{KT} + \frac{1}{2}\ln\frac{\varepsilon\varphi}{KT} + C \\ \text{und}\quad &\frac{d\ln J}{d\varphi} = -\frac{\varepsilon}{KT} + \frac{1}{2\varphi}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

$\frac{\varepsilon}{K}$ hat den Wert: $\frac{4{,}77\cdot 10^{-10}}{1{,}36\cdot 10^{-16}\cdot 300} = \frac{1}{8{,}6}\cdot 10^{5°}\,\mathrm{C/Volt}$.

Bei Oxydfäden, wo T etwa 1000^0, ist $\frac{\varepsilon}{KT}$ etwa 12. Wenn also $\varphi \geqq 1$ Volt ist, so kann $\frac{1}{2\varphi}$ in Gl. (4) vernachlässigt werden. Trägt man dann Gl. (4) $\ln J$ als Ordinate und φ als Abszisse ein, so ergibt sich eine Gerade mit der Neigung $\frac{-\varphi}{KT}$. Für T_e folgt dann die alte Gl. (2)

$$T_e = \frac{-\varphi}{KT}\cdot\frac{d\varphi}{d\ln J},$$

die somit näherungsweise auch für zylindrische Anordnungen gilt.

Der Fehler dieser Vereinfachung beträgt bei Oxydfäden, wo T etwa 1000^0 und $\varphi = 1$ Volt ist, gut 4 Proz. Ebenso groß ist der Fehler bei Wolfram, wo T etwa 2000^0 und $\varphi = 2 - 3$ Volt.

Für die Temperaturbestimmung nach Gl. (2) ist erforderlich, daß das Anodenpotential das negativste ist, gegen das die Elektronen anlaufen müssen, und das sich nicht infolge der Raumladung das Potentialminimum zwischen Anode

Digitized by Google

und Heizfaden befindet. Zu diesem Zwecke haben H. G. Möller und F. Detels[6]) den Potentialverlauf zwischen Glühfaden und Anode und das Potentialminimum berechnet. Für die

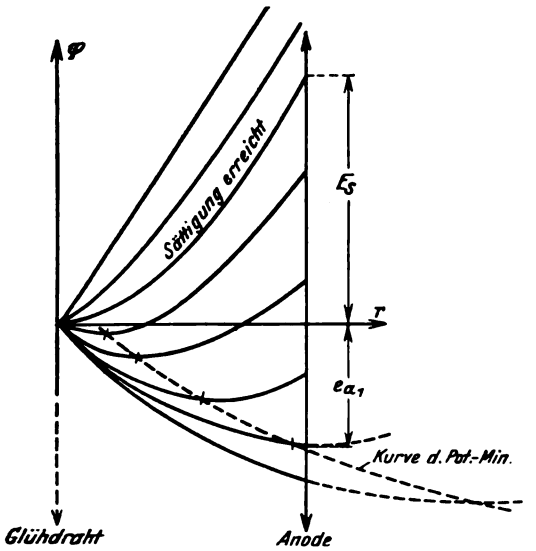


Fig. 3.

verschiedenen Anodenspannungen e_a wurde der in Fig. 3 dargestellte Potentialverlauf gefunden. Mit abnehmender Anodenspannung rückt das Potentialminimum immer weiter auf die Anode zu. Bei einer Grenzspannung e_{a_1} erreicht es die Anode, bis $|e_a| > |e_{a_1}|$ fällt es in die analytische Fortsetzung der Kurve über die Anode hinaus. Bleibt man also bei Gegenspannungen, die kleiner e_{a_1} (Absolutwert größer!), so ist es richtig, die

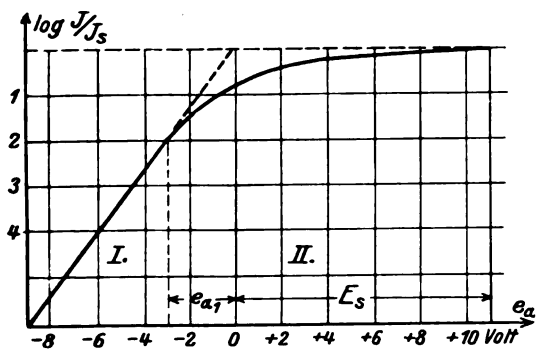


Fig. 4.

Anodenspannung e_a für φ in Gl. (2) bzw. (4) einzusetzen. Bis zur Anodenspannung e_a wird die $\ln J$-e_a-Kurve geradlinig (Abschnitt I, Fig. 4). Wird aber $e_a > e_{a_1}$, ($|e_a| < e_{a_1}|$), so steigt e_a rascher wie das Minimumpotential φ_{min}. Die $\ln J$-e_a-Kurve steigt also langsamer an, sie krümmt sich nach unten (Fig. 4, Abschnitt II).

6) H. G. Möller und F. Detels, Zeitschr. f. Hochfrequenztechnik **27**, Heft 3.

Entnimmt man dem Kurvenstück II $\frac{d\varphi}{d \ln J}$, so wird dieser Wert und mit ihm die elektrisch gemessene Temperatur zu hoch. Für die Konstruktion der Röhren folgt hieraus, daß Röhren mit engem Anodenradius bei hohem T bessere Werte geben. Für den „Grenzanodenstrom", der dem Gegenpotential e_{a_1} entspricht, berechneten H. G. Möller und F. Detels[6]) die Formel

$$J_m = \frac{T^{3/2}}{r_a \left[\ln \frac{r_a}{r_d}\right]^2} \left[\frac{\pi}{2 \cdot 2{,}6 \cdot 10^5}\right]^2 . \qquad (5)$$

Für eine Röhre mit einer Anodenlänge $l = 2$ cm, einem Anodenradius $r_a = 0{,}3$ cm und einem Glühdrahtradius $r_d = 0{,}04$ erhält man mit $T = 2000^0$ aus Gl. (5) den Wert $J_m = 1{,}9 \cdot 10^{-6}$ Ampere. Die brauchbaren Meßströme sind also sehr klein. H. G. Möller und F. Detels[6]) fanden experimentell für J_m noch etwas kleinere Werte als die mit der Formel (5) berechneten.

(Schottky[1]) schließt mit 2 Näherungen den Wert e_{a_1} in zwei Grenzen Ω_1 und Ω_2 ein.)

C. Die Untersuchungen der Fehlerquellen, die theoretisch die Ursache von Abweichungen sein können.

a) Der Einfluß des Spannungsabfalles.

Der Spannungsabfall über dem Heizdraht verursacht zweierlei:

Einmal muß in der Schottkyschen Formel $J = J_s \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{n}\, e^{-n}$ für jedes Fadenelement dx ein anderes φ eingesetzt werden, und zwar ist für φ, $\varphi_0 + e_h \cdot \frac{x}{l}$ einzusetzen, wenn φ_0 die Spannung des positiven Endes des Glühfadens ist. e_h, $-x$, -1 die Bedeutung der Beziehungen zeigt Fig. 5. Diese einfache Beziehung gilt nur unter der Annahme, daß die Temperatur des Fadenstücks unter der Anode konstant ist. Bei nicht konstanter

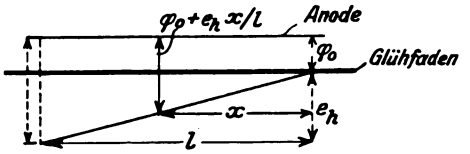


Fig. 5.

Fadentemperatur ist der stark temperaturabhängige Fadenwiderstand ebenfalls inkonstant.

Andererseits wird durch den Spannungsabfall über dem Glühdraht das elektrische Feld zwischen Anode und Kathode aus seiner radialen Richtung abgelenkt (s. Fig. 6). Für stark negative Felder wo das Anodenpotential absolut genommen groß gegen den Spannungsabfall im Heizfaden ist, sind die Kraftlinien praktisch radial. Für geringe Werte e_a werden sie immer schräger. Diese

Digitized by Google

Schrägung soll vorläufig, ebenso wie das später zu betrachtende Magnetfeld des Heizstromes, vernachlässigt werden. Wenn wir mit der vereinfachten Schottkyschen Formel $J = J_s \cdot e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{KT}}$

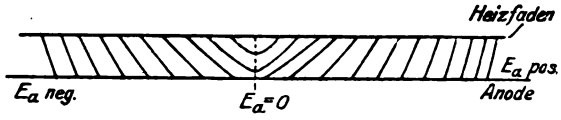


Fig. 6.

rechnen, erhalten wir, wenn i_s den Sättigungsstrom pro Längeneinheit bedeutet: (also $i_s = J_s/l$).

$$J = \int_0^l \frac{J_s}{l} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{KT}\left(\varphi_0 + \frac{e_h x}{l}\right)} \cdot \frac{dx}{l},$$

dieses Integral läßt sich lösen:

$$J = J_s \cdot e^{-\frac{\varepsilon\varphi_0}{KT}} \int_0^l e^{-\frac{\varepsilon}{KT} \cdot e_h \cdot \frac{x}{l}} \cdot \frac{dx}{l},$$

substituiert man $\frac{\varepsilon}{KT} \cdot e_h \cdot \frac{x}{l} = y$, so ist:

$$J = J_s \cdot e^{-\frac{\varepsilon\varphi_0}{KT}} \cdot \frac{KT}{\varepsilon \cdot e_h} \int_0^{\frac{\varepsilon e_h}{KT}} e^{-y}\, dy,$$

das ist gleich

$$J_s \cdot e^{-\frac{\varepsilon\varphi_0}{KT}} \frac{\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon \cdot e_h}{KT}}\right) \cdot \frac{KT}{\varepsilon \cdot e_h}}{A}. \qquad (6)$$

Der Faktor A ist kleiner als 1.

Logarithmiert man Gl. (6), so erhält man

$$\ln \frac{J}{J_s} = -\frac{\varepsilon\varphi_0}{KT} + \ln A,$$

also eine Gerade mit derselben Neigung, wie man ohne Spannungsabfall erhalten würde, aber parallel nach unten verschoben ($\ln A$ ist negativ). Für die Temperaturbestimmung ist hier der Spannungsabfall belanglos.

Nimmt man aber die genauere Schottkysche Formel

$$J = J_s \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\varepsilon\varphi}{KT}}\, e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{KT}},$$

so ist das Integral

$$J = \int_0^l i_s \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\varepsilon}{KT}}\, e^{-\frac{\varepsilon}{KT}\left(\varphi_0 + e_h \frac{x}{l}\right)} \sqrt{\varphi_0 + e_h \frac{x}{l}}\, dx$$

nicht geschlossen zu lösen. Auch eine Reihenentwicklung ist nicht möglich, da der Spannungsabfall e_h, nach dem man entwickeln könnte, von derselben Größe wie das Anodenpotential φ ist. Um einen Einblick zu gewinnen, soll ein Zahlenbeispiel gerechnet werden. Wir nehmen für die Gegenspannung der Anode gegen das negative Fadenende die Werte

$$\varphi_0 = 2{,}0;\ 2{,}2;\ 2{,}4;\ \ldots 4{,}0 \text{ Volt},$$

für e_h 2 Volt und zerlegen den Faden in 10 Abschnitte à 0,2 cm Länge mit einem Spannungsabfall von je 0,2 Volt. Innerhalb eines Abschnitts wird die Spannung als konstant angenommen. Für den $q$ten Abschnitt erhält man für φ

$$\varphi_q = \varphi_0 + (q - 1)\frac{e_h}{n};\ \text{z. B. ist für } q = 6,$$

$$\varphi_0 = 2{,}4 \text{ Volt},$$

$$\varphi_q = 2{,}4 + (6 - 1)\frac{2}{10} = 3{,}4 \text{ Volt}.$$

Aus dem Integrale

$$J = i_s \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\varepsilon}{KT}} \int_0^l e^{-\frac{\varepsilon}{KT}\left(\varphi_0 + e_h \frac{x}{l}\right)} \sqrt{\varphi_0 + e_h \frac{x}{l}}\, dx$$

wird dann die Summe

$$J = i_s \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\varepsilon}{KT}} \sum_{q=0}^{q=9} e^{-\frac{\varepsilon\varphi_q}{KT}} \sqrt{\varphi_q}\, 0{,}2.$$

Für $T = 2000^0$ abs. erhält man die Werte der folgenden Tabelle:

Anodenspannung φ_0	$J_1 \cdot K_1$	$J_2 \cdot K_2$	lg $(J_1 K_1)$	lg $(J_2 K_2)$
2,0	$2{,}1025 \cdot 10^{-5}$	$1{,}514 \cdot 10^{-5}$	0,32 — 5	0,18 — 5
2,2	$0{,}5885 \cdot 10^{-5}$	$0{,}398 \cdot 10^{-5}$	0,77 — 6	0,60 — 6
2,4	$0{,}19045 \cdot 10^{-5}$	$0{,}1298 \cdot 10^{-5}$	0,28 — 6	0,11 — 6
2,6	$0{,}06155 \cdot 10^{-5}$	$0{,}04168 \cdot 10^{-5}$	0,79 — 7	0,62 — 7
2,8	$0{,}01987 \cdot 10^{-5}$	$0{,}01349 \cdot 10^{-5}$	0,30 — 7	0,13 — 7
3,0	$0{,}00638 \cdot 10^{-5}$	$0{,}004365 \cdot 10^{-5}$	0,805 — 8	0,64 — 8
3,2	$0{,}00202 \cdot 10^{-5}$	$0{,}001413 \cdot 10^{-5}$	0,305 — 8	0,15 — 8
3,4	$0{,}00061 \cdot 10^{-5}$	$0{,}000457 \cdot 10^{-5}$	0,79 — 9	0,66 — 9
3,6	$0{,}00015 \cdot 10^{-5}$	$0{,}0001479 \cdot 10^{-5}$	0,176 — 9	0,17 — 9
3,8	—	$0{,}00004677 \cdot 10^{-5}$	—	0,67 — 10

Digitized by Google

Darin bedeutet:
J_s den Strom, der mit der Schottkyschen Formel

$$J = J_s \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\varepsilon}{KT}}\, e^{-\frac{\varepsilon \varphi_0}{KT}} \sqrt{\varphi_0}$$

berechnet ist,

$$K_2 = \frac{\sqrt{\pi KT}}{J_s 2 \sqrt{\varepsilon}},$$

$$J_1 = \frac{1}{K_1} \sum_{q=0}^{9} e^{-\frac{\varepsilon \varphi_q}{KT}} \sqrt{\varphi_q},$$

$$K_1 = \frac{\sqrt{\pi KT}}{i_s 2 \cdot 2 \cdot \sqrt{\varepsilon}}.$$

Die Werte der Tabelle sind in Fig. 7 eingezeichnet.

Für die Bestimmung der Temperatur aus $T_e = -\frac{\varepsilon}{K} \frac{d\varphi}{d \ln J}$ kommt es nur auf die Neigung der Kurven an. Die eine Kurve in Fig. 7 ist

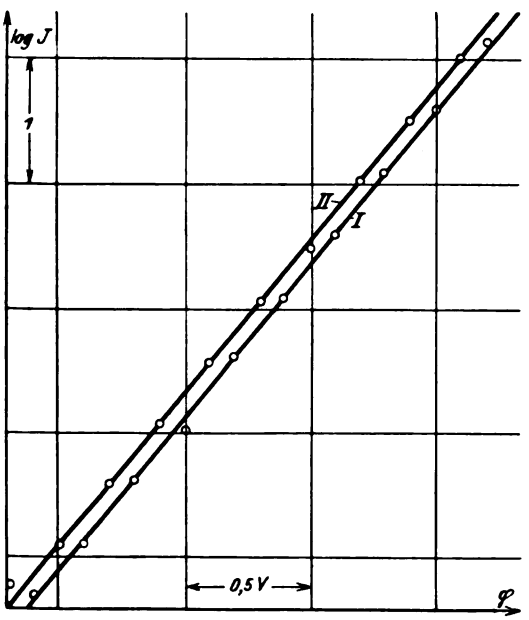


Fig. 7.

zum besseren Vergleich parallel mit sich selbst so weit verschoben, daß beide dicht zusammenliegen.

Es sei an dieser Stelle bsonders betont, daß bei allen folgenden gemessenen $\ln J$-φ-Kurven, ebenso wie in Fig. 7, nur relative Werte von $\ln J$ und φ aufgezeichnet sind. Auf den Koordinatenachsen befindet sich daher keine Volt- bzw. $\ln J$-Skala, sondern es sind nur die Längen, die $\ln J/J_1 = 1$ und $\varphi - \varphi_1 = 1$ entsprechen, aufgetragen.

Wir sehen aus Fig. 7, daß beide Kurven praktisch geradlinig sind und die gleiche Neigung haben. Die Abweichung der Kurven von der Geraden ist kleiner als die Streuung der Meßpunkte. Legt man durch die Meßpunkte eine Gerade, so hat sie die Neigung der Tangente an der Kurve

$$\lg J = \lg\left(J_s \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\varepsilon}{KT}}\, e^{-\frac{\varepsilon \varphi}{KT}} \sqrt{\varphi}\right)$$

in der Mitte des Meßbereiches. Ihre Neigung ist

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d \ln J}{d\varphi} = -\frac{\varepsilon}{KT} + \frac{1}{2\varphi}.$$

Diese Neigung weicht um $\frac{100 KT}{2\varepsilon}$ Proz. von $\frac{\varepsilon}{KT}$ ab. Berechnen wir also angenähert T aus

$$\frac{d \ln J}{d\varphi} = -\frac{\varepsilon}{KT} \text{ anstatt aus } T = -\frac{\varepsilon}{K} \frac{1}{\frac{d \ln J}{d\varphi} + \frac{KT}{2\varepsilon\varphi}},$$

so erhalten wir $\frac{100 KT}{2\varepsilon\varphi}$ Proz. zu hohe Temperaturen. φ muß vom Kontaktpotential — Nullpunkt ausgerechnet werden. Bei den später zu beschreibenden Messungen am Wolfram ist T ca. 2500^0 $\varphi = 2{,}5$ Volt; bei den Messungen am Oxyd ist T ca. 1200^0, $\varphi = 1{,}2$ Volt; also in beiden Fällen

$$\frac{100 KT}{2\varepsilon\varphi} = \frac{100 \cdot 8{,}6 \cdot 10^{-5}\, 2{,}5 \cdot 10^{+3}}{2 \cdot 2{,}5} = 4{,}3 \text{ Proz.}$$

Wir können also speziell bei unseren Messungen immer mit der vereinfachten Formel

$$T_e = -\frac{\varepsilon}{K} \frac{d\varphi}{d \ln J}$$

rechnen, und müssen dann ca. 5 Proz. von der erhaltenen Temperatur abziehen.

Da die Neigung der Geraden für die Temperaturbestimmung charakteristisch ist, kann durch Vernachlässigung des Spannungsabfalles unter der Voraussetzung eines radialen Feldes, bei Nichtberücksichtigung des Magnetfeldes vom Heizstrom und konstanter Temperatur längs des Fadens, ein Fehler in der Temperaturbestimmung nicht entstehen.

Bemerkung: In der Schottkyschen Formel

$$\frac{J}{J_s} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\sqrt{n}\, e^{-n} - \int_{\sqrt{n}}^{\infty} e^{-x^2} dx\right]$$

wurde das zweite Glied gestrichen.

Es soll die Größe des hierdurch entstandenen Fehlers abgeschätzt werden. $n = \frac{\varepsilon\varphi}{KT}$ ist (s. S. 292) bei Wolfram und Oxyd ≈ 12. Der prozentische

Digitized by Google

Fehl . ist dann

$$\frac{\int_{\sqrt{12}}^{\infty} e^{-x^2} dx}{\sqrt{12}\, e^{-12}}$$

zur Berechnung des Integrals benutzen wir die in Jahnke und Emde Funktionstafeln S. 31 angegebene Formel

$$\int_x^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{e^{-x^2}}{x}\left(1 - \frac{1}{2x^2} + \ldots\right) \approx \frac{e^{-x^2}}{x}.$$

Der prozentische Fehler ist dann

$$\frac{e^{-n}/\sqrt{n}}{\sqrt{n}\, e^{-n}} = \frac{1}{n} = \frac{1}{12} \approx 8 \text{ Proz.}$$

Für die Temperaturbestimmung macht dieser Fehler gar nichts aus.

$$\text{Aus } \frac{J}{J_s} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-n}\left[\sqrt{n}\left(1 - \frac{1}{n}\right)\right] \text{ folgt,}$$

$$\frac{d \ln J}{dn} = -1 + \frac{1}{2n} - \frac{\frac{1}{n^2}}{1 - \frac{1}{n}},$$

während ohne das zweite Integral $-1 + \frac{1}{2n}$ herauskommt. Der prozentische Fehler ist

$$\frac{\frac{1}{n(n-1)}}{1 - \frac{1}{2n}} = \frac{\frac{1}{12 \cdot 11}}{1 - \frac{1}{24}} = \frac{1}{12 \cdot 11} < 1 \text{ Proz.},$$

während durch Weglassung des Gliedes $\frac{1}{2n}$ der

$$\text{Fehler } \frac{\frac{1}{2n}}{1} = \frac{1}{2{,}4} \approx 4 \text{ Proz. beträgt.}$$

Die 4 Proz. sollen abgezogen, der letzte Fehler der kleiner als ein Prozent ist, aber vernachlässigt werden.

b) Der Einfluß der Temperaturverteilung.

Wenn man auch bei Wolfram die Temperatur des Fadens in der Anode durch Verlängerung des Drahtes praktisch gut konstant machen kann, so ist diese Bedingung bei Platin (Seele der Oxydfäden) wegen der guten Wärmeleitung nicht zu erfüllen. Daher muß der Einfluß der Temperaturverteilung als Fehlerquelle mit in Erwägung gezogen werden. In der Schottkyschen Formel

$$J = J_s e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{KT}} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon\varphi}{KT}}$$

ist bei Temperaturverteilungen für jedes Fadenelement dl ein anderes T zu setzen. Weiter ist auch die Abhängigkeit des Sättigungsstromes J_s als Funktion der Temperatur zu berücksichtigen. Es ist dann

$$J = 2\int_0^{l/2} \cdot i_s(T) \cdot \frac{2}{\pi^{1/2}} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon\varphi}{KT}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{KT}} \cdot dx, \qquad (13)$$

wo also $T = T(x)$ und i_s wieder den Strom pro Zentimeter-Fadenlänge bedeutet. Für i_s ist nach der Richardsonschen Gleichung zu setzen

$$O \cdot A_0 \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{\varepsilon\psi_0}{KT}}. \qquad (14)$$

Darin bedeutet: O die Oberfläche des Fadens in cm², ψ_0 die Austrittsarbeit in Volt = 0,99 — 1 Volt für Bariumoxyd nach Messungen von W. Espe[7]), A_0 eine Konstante (nach Dushman[8])). W. Espe[7]) konnte zwar die Konstanz von A_0 experimentell nicht bestätigen. Nach den Angaben dieses Autors ändert sich A_0 dann, wenn sich während der Messung die Oberflächenbeschaffenheit des Fadens ändert (als Grund gibt Espe zu hohe Temperaturen, zu hohe Anodenspannung an). In unseren Fällen würde man also bei nicht zu hohen Temperaturen, bei denen keine Oberflächenänderung statt hat, A_0 als Konstante betrachten können. Nach Gl. (14) ist dann

$$J = 2 \cdot O \cdot A_0 \cdot \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^{l/2} \sqrt{\frac{e\varphi}{KT}} \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{e}{KT}(\varphi + \psi_0)} dx. \qquad (14a)$$

Setzt man angenähert

$$T = T_{\max} - \alpha x^2 = T_m \cdot (1 - \beta x^2), \qquad (14b)$$

so ist

$$J = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot O \cdot A_0 \cdot \int_0^{l/2} \sqrt{\frac{\varepsilon\varphi}{K}}\, T_m^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{KT}(\varphi + \psi_0)} \frac{1}{\sqrt{1 - \beta x^2}} (1 - \beta x^2)^{3/2} dx \qquad (15)$$

ein Integral, das geschlossen nicht auszuwerten ist. Daher soll wieder mit einer Näherungsrechnung an einem Beispiel der Einfluß der Temperaturverteilung untersucht werden. Zu diesem Zweck wird das Integral Gl. (14a) wieder in eine Summe verwandelt. Für die Fadenelemente Δl sei T konstant angenommen. Dann ist

$$J = 2 \cdot O \cdot A_0 \cdot \frac{2}{\pi^{1/2}} \sqrt{\frac{\varepsilon}{K}} \sum_{i=1}^{i=n/2} e^{-\frac{\varepsilon}{KT}(\varphi + \psi_0)} \sqrt{\varphi}\, T_i^{3/2} \Delta x, \text{ wo } \Delta x = \frac{l}{n} = C \sum_{i=1}^{i=n/2} e^{-\frac{\varepsilon}{KT}(\varphi + \psi_0)} \sqrt{\varphi}\, T_i^{3/2} \Delta x. \qquad (16)$$

7) W. Espe, Mittlg. a. d. Wiss. Abt. d. Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H.
8) Dushman, Phys. Rev. **20**, 1922; **21**, 1923.

Digitized by Google

In Fig. 8 ist eine experimentell aufgenommene Temperaturverteilungskurve eines Platinfadens (schwarze Kreise) gezeichnet. Sie läßt sich durch die Formel $T = T_{max} - \alpha x^2$ darstellen. In unserem Beispiel erhalten wir, da die Maximal-

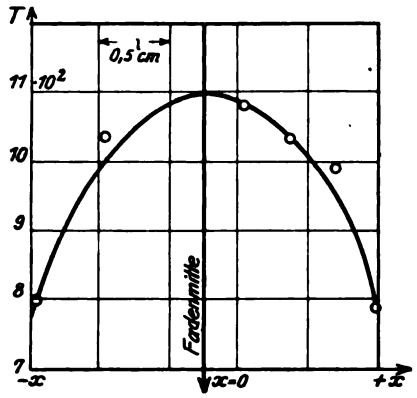


Fig. 8.

temperatur in der Fadenmitte $T_{max} = 1100^0$ ist, für α den Wert $150^0/cm^2$.

Die mit Gl. (16) mit den aus Fig. 8 entnommenen Temperaturen und für $\varphi = 1{,}6;\ 1{,}4;\ 1{,}2 \ldots 0{,}8;\ 0{,}6$ Volt berechneten Anodenströme sind logarithmiert und in Fig. 9 in Abhängigkeit von φ aufgetragen. Wenn ich nun aus dieser

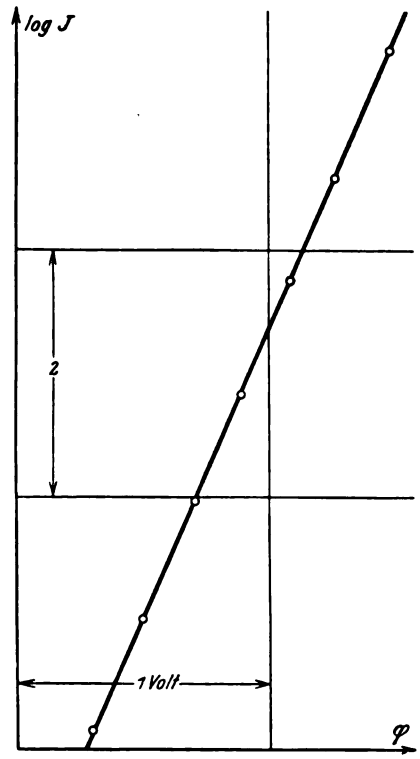


Fig. 9.

Kurve nach der Formel $J = J_s \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\varepsilon\varphi}{KT}}\, e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{KT}} T$ berechne, das heißt so rechne, als ob T konstant wäre, bekomme ich 1100^0, also die Maximaltemperatur. Will man also die Gültigkeit des Maxwellschen Gesetzes bei ungleichmäßiger Temperaturverteilung prüfen, so muß man die elektrisch gemessene Temperatur T_e mit der Maximaltemperatur T_{max} vergleichen.

Weil der Anodenstrom exponentiell mit der Temperatur ansteigt, ist es plausibel, daß man die Maximaltemperatur erhält; denn bei hohen Gegenspannungen liefern die Elektronen mit großer Geschwindigkeit allein den Strom.

c) Die Wirkung des elektrischen und magnetischen Feldes des Heizstromes auf die Elektronen beim Messen ohne Unterbrecher.

Es soll zunächst die Wirkung des Magnetfeldes allein betrachtet werden. Experimentell könnte man eine Kathode ohne Spannungsabfall aber mit Magnetfeld realisieren, wenn man in einer üblichen fremdgeheizten Kathode den Heizdraht nicht doppelt in Haarnadelform, sondern einfach durchzieht.

Die Bewegungsgleichungen für ein Elektron sind dann radial:

$$-\varepsilon \mathfrak{E}_r - \frac{\varepsilon \dot{x}\, 0{,}2 J}{c \cdot r}\,\text{Amp.} = m \cdot \ddot{r} \quad (\mathfrak{E}_r \text{ ist negativ}) \tag{17}$$

drahtparallel:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{+\varepsilon \dot{r}\, 0{,}2 J}{c \cdot r}\ \text{Amp.} = m \cdot \ddot{x} \\ &(x = \text{Richtung des Drahtes}). \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Gl. (18) integriert gibt:

$$\dot{x} = \dot{x}_0 + \frac{\varepsilon}{m} \frac{0{,}2 J}{c} A \cdot \ln \frac{r}{r_0}, \tag{19}$$

$\dot{x}_0$ nimmt nach Maxwell-Verteilung positive und negative Werte an. Der J-Wert (Heizstrom) ist je nach Richtung positiv oder negativ, aber fest. $\dot{x}$ aus Gl. (19) in Gl. (17) eingesetzt, mit $\dot{r}$ multipliziert und integriert, ergibt

$$\left.\begin{aligned} &-\frac{\varepsilon}{m} \mathfrak{E}_r \cdot \dot{r} - \frac{\varepsilon}{m} \cdot \frac{0{,}2 J}{c} \frac{\dot{r}}{r} \cdot \dot{x}_0 \\ &-\left(\frac{\varepsilon}{m} \frac{0{,}2 J}{c}\right)^2 \ln \frac{r}{r_0} \cdot \frac{\dot{r}}{r} = r \cdot \ddot{r}, \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

$$\left.\begin{aligned} &-\frac{\varepsilon}{m} \Phi_r - \frac{\varepsilon}{m} \frac{0{,}2 J}{c} \ln \frac{r}{r_0} \cdot \dot{x}_0 \\ &-\left(\frac{\varepsilon}{m} \frac{0{,}2 J}{c}\right)^2 \cdot \frac{1}{2} \left(\ln \frac{r}{r_0}\right)^2 = \frac{\dot{r}^2}{2} - \frac{\dot{r}_0^2}{2}. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Umkehr der Elektronen findet statt, wenn $\dot{r} = 0$. Aus Gl. (21) folgt dann die Bedingung, daß die

Digitized by Google

Elektronen zur Anode kommen

$$\left.\begin{aligned}\frac{m\dot r_0^2}{2\varepsilon} \geq \Phi_r + \frac{\varepsilon}{2m}\left[\frac{0{,}2J}{c}(\ln r_a - \ln r_d)\right]^2 \\ + 0{,}2J \ln\frac{r_a}{r_d}\cdot\dot x_0 .\end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Es kommen nämlich alle die Elektronen zur Anode, für die bei $r \leq r_a$ stets $\dot r > 0$ ist. Sind Anodenpotential Φ_r und der Strom J gegeben, so gibt Gl. (22) an, welche radiale Austrittsgeschwindigkeitskomponente $\dot r_0$ ein Elektron haben muß, wenn es bei gegebener drahtparalleler Austrittsgeschwindigkeitskomponente $\dot x_0$ noch zur Anode kommen soll. Das zweite Glied in Gl. (22) hat für festes J bei gegebenen r_a und r_d einen konstanten Wert. Ist $\left(\ln\frac{r_a}{r_d}\right)^2 = 10$, $J = 1$ Amp., so ist

$$\Phi_k = \frac{\varepsilon}{2m}\cdot\left(\frac{0{,}2J}{c}\ln\frac{r_a}{r_d}\right)^2 = \frac{5{,}3\cdot 10^{17}\cdot 0{,}04\cdot 10}{2\cdot 9\cdot 10^{20}}$$
$$= \frac{10{,}6\cdot 10^{-4}}{9}\ \text{elst. c. g. s.} = \frac{300\cdot 10{,}6\cdot 10^{-4}}{9}$$
$$= 3{,}54\cdot 15^{-2}\ \text{Volt}.$$

Φ_k ist also gegen Φ_r (2 — 3 Volt) zu vernachlässigen. Gl. (22) stellt eine Parabel dar, deren Parameter von Φ_r abhängt.

Je nach Richtung von $\dot x_0$ wird das Elektron vom Magnetfeld des Heizstromes auf die Anode

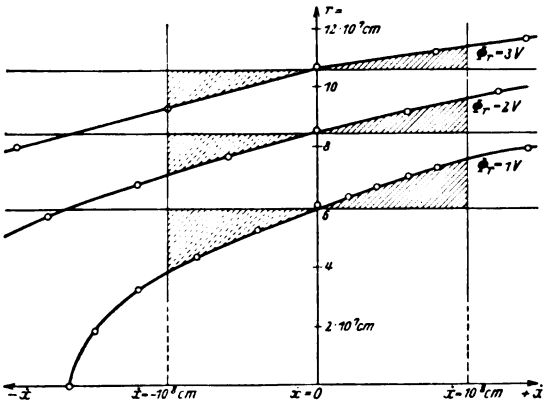


Fig. 10.

oder auf den Glühdraht gedrückt. Um diesen Einfluß auf den Anodenstrom einzusehen, sind in Fig. 10 die Parabeln

$$\dot r_0^2 = \frac{2\varepsilon}{m}\cdot\Phi_r + \frac{2\varepsilon}{m}\cdot\frac{0{,}2J}{c}\ln\frac{r_a}{r_d}\cdot\dot x_0 \text{ für } \Phi_r = 1;$$

2 und 3 Volt $J_h = 1$ Amp. und $\left[\ln\frac{r_a}{r_d}\right]^2 = 10$ gezeichnet.

Während nach Schottky alle diejenigen Elektronen zur Anode gelangen, deren Geschwindigkeit im $\dot r - \dot x$ Diagramm jenseits der horizontalen Geraden (Fig. 10) liegen, d. h. alle Elektronen, deren $\dot r \geq \sqrt{\frac{2\varepsilon\varphi}{m}}$ ist unabhängig von ihrem $\dot x$-Wert, gelangen bei Berücksichtigung des Magnetfeldes alle Elektronen zur Anode, deren $\dot r - \dot x$ außerhalb der Parabeln liegen. Die Elektronen, deren Anfangsgeschwindigkeiten zwischen $\dot r$ und $\dot r + d\dot r$ und $\dot x$, $\dot x + d\dot x$ liegen, liefern zum Strom einen Anteil

$$dJ = C\cdot e^{-\frac{m}{2KT}(\dot r^2+\dot x^2)}\,\dot r\,d\dot x\,d\dot r = F(\dot r\,\dot x)\,d\dot x\,d\dot r .$$

Dieses dJ stellt den Strom auf der Kathodenoberfläche dar. Liegen die $\dot x - \dot r$ Werte außerhalb der entsprechenden Parabeln, so kommt der Stromanteil darüber, gleichgültig, wie sich die Dichte der Elektronen unterwegs ändert. Um nun den Gesamtstrom zu erhalten, müßte man über dem Zeichenblatt (Fig. 10) $F(\dot r\,\dot x)$ errichten. Man erhält dann einen fast runden Berg mit der Spitze nahe im Nullpunkt. Von diesem Berg ist das Volumen außerhalb der Parabel abzuschneiden. Dieses abgeschnittene Volumen ist gleich dem Strom

$$J = C\iint \dot r\, e^{-\frac{m}{2KT}(\dot r^2+\dot x^2)}\,d\dot x\,d\dot r$$

genommen über die Fläche außerhalb der Parabeln. Um nun abschätzungsweise diese Stromwerte mit den Schottkyschen zu vergleichen, haben wir die von den horizontalen Geraden abgeschnittenen Volumina unseres Körpers mit den von den Parabeln abgeschnittenen zu vergleichen. Wesentlich ist nur das, was in kurzer Entfernung von der Bergspitze abgeschnitten wird, weil der Berg mit $e^{-(\dot x^2+\dot r^2)}$ abnimmt. Die von den Parabeln abgeschnittenen Volumen sind etwas größer (punktiert schraffierte Flächen > schraffierte), und zwar ist die Differenz um so größer, je kleiner $\dot r$ und $\dot x$ wird, d. h. die $\ln J$-φ-Kurve steigt steiler mit Magnetfeld als ohne Magnetfeld. Würde man mit Gl. (2) T_e berechnen, so wird T_e zu niedrig werden. Der Einfluß des Magnetfeldes erklärt also zu hohe elektrische Temperaturen nicht.

Hull[9]) hat eine gleiche Rechnung gemacht, bei der neben dem Magnetfeld auch gleichzeitig das elektrische Feld des Spannungsabfalles berücksichtigt worden ist. Bei der Integration der Bewegungsgleichungen ist dann das Glied mit dem elektrischen Feld fortgestrichen. Mathematisch ist es nicht zu begründen. Wohl ist der Wert des fortgelassenen Gliedes für große Anodenspannungen klein und daher die Vernachlässigung gerechtfertigt. In dem hier vorliegenden Falle aber, wo Anodenspannung und Spannungs-

9) Hull, Phys, Rev. **25**, 645, 1925.

Digitized by Google

abfall im Heizfaden von derselben Größenordnung sind, ist die Wirkung des elektrischen Feldes wohl zu berücksichtigen.

Wir haben bisher festgestellt, daß der Spannungsabfall auf die Temperaturmessung keinen Einfluß hat; das Magnetfeld erniedrigt die elektrische Temperatur höchstens etwas; die ungleichmäßige Temperaturverteilung ergibt keine falschen Werte, wenn man die elektrisch gemessene Temperatur mit der maximalen Temperatur des Fadens vergleicht. Als einziger Grund bleibt die Schrägstellung des elektrischen Feldes (s. Fig. 6) übrig. Mathematisch kann man die Wirkung der Schrägstellung nicht fassen. Es läßt sich aber folgende einfache qualitative Überlegung durchführen:

Bringt man außer der Meßanode noch zwei seitliche Schutzanoden an, so werden bei konstantem Fadenpotential seitlich ebenso viele Elektronen aus der Meßanode herausfliegen, als von den außerhalb der Meßanode liegenden Fadenteilen hereinfliegen. Ist ein schräges elektrisches Feld vorhanden, so werden mehr Elektronen herausfliegen als von der Seite hereinkommen. Der Strom wird um einen bestimmten Prozentsatz zu klein sein. Würde dieser Prozentsatz immer derselbe sein, so würde das auf die Steilheit der $\log J$-φ-Kurve keinen Einfluß haben. Dieser Prozentsatz wächst aber mit zunehmender Neigung des Feldes. Die Steilheit der $\log J$-φ-Kurve muß also mit abnehmendem Gegenpotential sinken. Die Kurve wird krumm und im ganzen zu flach. Die aus ihr nach der einfachen Formel Gl. (2) berechneten elektrischen Temperaturen werden zu hoch.

Die Schräglage des elektrischen Feldes ist also tatsächlich der Grund der Fehlmessungen, was später auch experimentell bestätigt werden soll.

Nachdem jetzt die Fehlerquellen der Messungen im einzelnen behandelt worden sind, soll im nächsten Abschnitt zunächst die Frage der Temperaturkontrollmessung am Wolfram erörtert werden.

D. Die Temperaturkontrollmessung am Wolfram und die Nacheichung des Mikropyrometers.

Die Temperatur des Wolframfadens läßt sich am bequemsten auf zwei verschiedene Arten messen:

1. Da der spezifische Widerstand des Wolframs bis zu hohen Temperaturen bekannt ist, so kann die Temperatur aus dem Widerstand bestimmt werden.

2. Läßt sich, da das Emissionsvermögen des Wolfram von Lax und Pirani[10]) und Worthing[11]) gemessen worden ist, die Temperatur des Wolframfadens optisch mit einem Mikropyrometer feststellen.

Weil die Temperaturbestimmungen aus dem Widerstand wegen der Temperaturverteilung längs des Fadens stets von nicht genau zu bestimmenden Fehlern behaftet sind, wurde die optische Methode für die Kontrollmessung gewählt. Verwandt wurde ein Mikropyrometer von Goetz[12]). Mit diesem Pyrometer kann man jeden Punkt des Fadens anvisieren und dessen Temperatur bestimmen. Da Lax und Pirani[10]) bei der Bestimmung des Absorptionskoeffizienten bei Wolfram mit demselben Rotfilter gearbeitet haben, wie es in dem verwandten Mikropyrometer eingebaut ist, so konnte die von diesen Autoren aufgestellte Umrechnungstabelle[10]) ohne weiteres benutzt werden. Was die Genauigkeit dieser Meßmethode anbetrifft, so ist nach Lax und Pirani[10]) die Änderung der wirksamen Wellenlänge für das betreffende Rotfilter in dem Temperaturintervall 1200 bis 2500° abs. ungefähr 2 $\mu\mu$ (von 648 $\mu\mu$ bis 650 $\mu\mu$). Der hierdurch entstehende Fehler beträgt 2°. Weiter ist für die Aufstellung der Umrechnungstabelle[10]) ein Mittelwert des Absorptionskoeffizienten verwandt worden. Der Absorptionskoeffizient ändert sich ziemlich erheblich mit der Oberflächenbeschaffenheit des Drahtes, daher muß auch aus diesem Grunde mit Abweichungen gerechnet werden, die aber nicht angegeben sind.

Die Ablesegenauigkeit am Mikropyrometer gibt A. Goetz[12]) an zu

$\pm$ 2° bei Temperaturen bis 1000° abs.
$\pm$ 6° „ „ „ 1500° „
$\pm$ 10° „ „ „ 2500° „

Die Ablesefehler für Temperaturen über 2000° sind nicht angegeben und mußten erst bestimmt werden. Je nach dem verwandten Rauchglas wurden Differenzen beobachtet von

$\pm$ 30° für Temperaturen bis 2500° abs. mit Rauchglas I,
$\pm$ 50° für Temperaturen bis 2500° abs. mit Rauchglas II.

Der Gesamtfehler wäre also wohl mit $\pm$ 3 Proz. maximal einzusetzen.

Wurde nun aber die gleiche Temperatur mit beiden Rauchgläsern bestimmt, so zeigten sich Temperaturunterschiede bis 12 Proz. Aus diesem Grunde mußte die Pyrometereichkurve nachgeprüft werden. Für die Nacheichung der niedrigen Temperaturen 600 bis 1500° C wurde eine von Pirani geeichte Tantalbandlampe der Firma C. H. F. Müller, Hamburg verwendet. Die Übereinstimmung in diesem Temperaturintervall mit

10) Lax und Pirani, Zeitschr. f. Phys. **22**, 1924.
11) Worthing, Phys. Rev. **10**, 1917.
12) A. Goetz, Zeitschr. f. Phys. **38**, 119, 1926.

Digitized by Google

der alten Eichkurve ist gut. Siehe Fig. 11 die unteren Punkte × und +. Der Fehler ist ungefähr 1 Proz. Bei der Nacheichung der hohen Temperaturen diente die Widerstandstabelle von H. A. Jones[13]) als Temperaturnormale. H. A. Jones

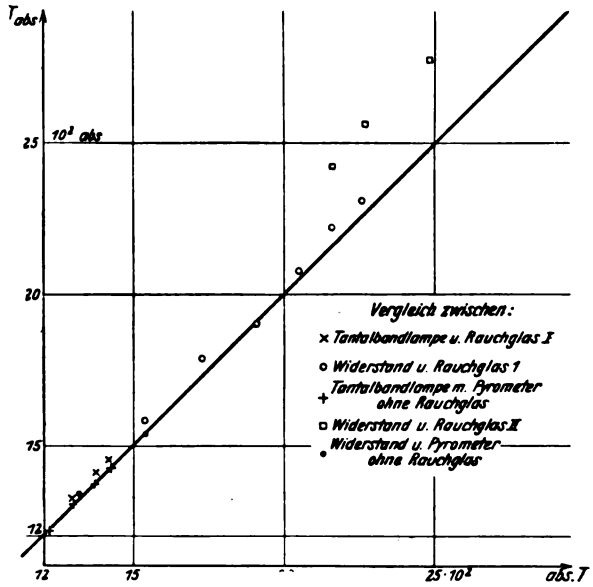


Fig. 11.

hat die Temperaturen auch mit einem Mikropyrometer kontrolliert. Als Absorptionskoeffizient ist der von Worthing[11]) bestimmte benutzt worden. Die Genauigkeit wäre also auch wohl mit ± 3 Proz. einzusetzen. Um den fälschenden Einfluß der Temperaturverteilung zu beseitigen, wurden besondere Röhren gebaut. Der Grundgedanke bei der Konstruktion der neuen Röhre war folgender:

Um auf dem Fadenstück, dessen Temperatur gemessen werden sollte, eine völlig gleiche Tem-

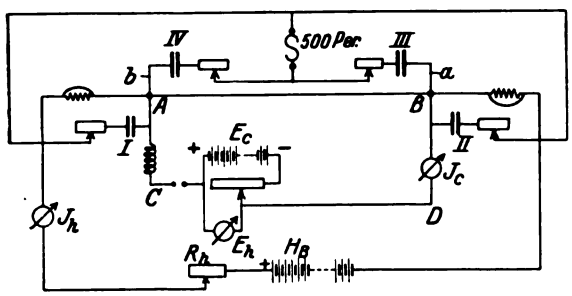


Fig. 12.

peratur zu haben, mußte die Ursache für das Temperaturgefälle, die Wärmeleitung an die kalten Fadenhalter, kompensiert werden. Zu diesem Zwecke wurden am Ende der Meßstrecke durch elektrisch geheizte Fäden Wärme zugeführt. Um nun diese Fäden zugleich zur Messung der Gleichspannung benutzen zu können, wurde zur Heizung der Hilfsfäden Wechselstrom benutzt.

Die benutzte Schaltung ist in Fig. 12 dargestellt.

Die Heizung der Ableitungsdrähte a und b erfolgte über die Kapazitäten I, II, III und IV mit 500periodischem Wechselstrom. Hatte der Faden zwischen den Punkten A und B allenthalben die gleiche Helligkeit, so bestimmte sich der Widerstand aus dem Heizstrom J_h und der Spannung E_h. Die Spannung wurde dann abgelesen, wenn der Stromkreis A, B, C, D durch die Kompensationsbatterie E_c stromlos gemacht worden war. Das 10^{-5}-Instrument J_c diente als Null-Instrument.

Die Eichergebnisse waren (siehe Fig. 11):

T Widerst	T pyr. ohne Rauchglas	T pyr. mit Rauchglas I	T pyr. mit Rauchglas II
1328° abs.	1340° abs.		
1550	1535	1580° abs.	
1735	—	1780	
1918	—	1905	2040° abs.
2060	—	2075	—
2170	—	2220	2420
2272	—	2310	2560
2493	—	—	2770

Die Abweichungen in Prozenten sind für:

T ohne Rauchglas	T mit Rauchglas I	T mit Rauchglas II
+ 1 Proz.	—	—
− 1 „	+ 2 Proz.	—
—	+ 2,6 „	—
—	− 0,65 „	+ 6,3 Proz.
—	+ 0,75 „	—
—	+ 2,5 „	+ 6,7 „
—	+ 3 „	+ 14,2 „
—	—	+ 11 „

Aus Fig. 11 und den obigen Werten ist ersichtlich, daß die alte Eichkurve des Mikropyrometers für Rauchglas I und ohne Rauchglas gute Werte gibt. Rauchglas II gibt aber sicher zu hohe Temperaturen und wurde daher in Zukunft nicht benutzt.

E. Die Messungen am Wolfram ohne Unterbrecher.

Die ersten Messungen wurden an einer Fünf-Anodenröhre gemacht. Es wurden fünf Anoden eingebaut, weil:

1. durch entsprechende Schaltungen der Einfluß des elektrischen Feldes geprüft werden kann (Anlegen von positiven oder negativen Spannungen an die seitlichen Anoden).

13) H. A. Jones, Phys. Rev. **28**, 1926.

Digitized by Google

2. durch Messungen der elektrischen Temperaturen an den einzelnen Anoden sich zeigt, ob die T_e-Werte einen der Temperaturverteilung entsprechenden Verlauf haben.

Die Länge der einzelnen Anoden war 1,2 cm, ihr Durchmesser 0,65 cm. Für die pyrometrische Kontrollmessung hatten die Anoden Schlitze von 1 cm Länge und 0,1 cm Breite. Die Glühfadendicke war 0,008 cm. Bei den mit Schaltung

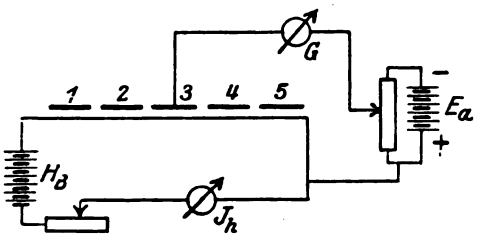


Fig. 13.

(Fig. 13) gemachten Messungen war stets nur eine Anode mit dem Galvanometer verbunden, während die übrigen vier frei lagen.

Die mit Gleichung $T_e = -\frac{\varepsilon}{K} \cdot \frac{d\varphi}{d \ln J}$ aus den gemessenen $\ln J$-φ-Kurven berechneten Temperaturen sind

Anode:	1	2	3	4	5
	2625	2866	3250	3150	2710° abs.

Die entsprechenden pyrometrischen Temperaturen sind

Anode:	1	2	3	4	5
	2310	2320	2400	2350	2320° abs.

Wenn auch die elektrischen Temperaturen einen den tatsächlichen Verhältnissen entsprechenden Gang zeigen, so sind sie aber doch wesentlich höher gefunden worden als die pyrometrischen. Der Fehler beträgt 13 bis 35 Proz., während wegen des vernachlässigten Gliedes $1/2\varphi$ Gl. (4) nur etwa eine 5 Proz. zu hohe Temperatur herauskommen darf (s. Theoretischer Überblick S. 295).

Danach wurden Meßreihen mit derselben Schaltung Fig. 13 aufgenommen, wobei aber die seitlichen Anoden ein konstantes Potential hatten, von:

a) + 2 Volt, b) + 8 Volt, c) — 8 Volt.

In Fig. 14 sind diese Messungen aufgezeichnet. Man sieht, daß die Punkte nicht auf einer Geraden liegen. Theoretisch sollen wegen des elektrischen Feldes des Heizstroms die Punkte der niedrigen Ströme, also bei hohen negativen Potentialen, besser stimmen, als die der großen Ströme bei kleinen Gegenspannungen (s. Fig. 6 und S. 292). Zieht man daher in Fig. 14 die Geraden durch die unteren Punkte, so erhält man für T_e die Werte:

a') 3760° b') 3240° c') 3060° abs.

Werden aber in Fig. 14 die Geraden durch die größere Zahl der oberen Meßpunkte gelegt, so ergibt sich für T_e

a) 4200° b) 5300° c) 3060° abs.

Eine weitere Meßreihe, bei der alle Anoden gleiches variables Potential hatten, die mittlere aber nur mit dem Galvanometer verbunden war, ergab wieder zwei Temperaturen (s. Fig. 14, Kurve d und d')

d') 4480° abs. für die untern,

d) 8350° für die oberen Punkte der Kurve.

Bei allen diesen letzten Messungen war die pyrometrisch gemessene Temperatur

$$T_{\text{pyr.}} = 2400°.$$

Andere Meßreihen, wobei drei Anoden mit dem Galvanometer verbunden waren und die seitlichen (1 und 5) gleiches variables oder konstantes Potential oder nicht angeschlossen waren, ebenso, wenn zwei seitliche Anoden (1 und 2 oder 4 und 5) mit dem Galvanometer verbunden waren, gaben kein anderes Bild.

Das Ergebnis der Messungen an dieser Röhre ist also: Die Abweichungen von 13 bis 30 Proz. sind etwas größer als die von F. Detels[5]) gefundenen. Seitliche positive elektrische Felder beeinflussen die Messungen wesentlich, während ein negatives seitliches Feld nichts ausmacht.

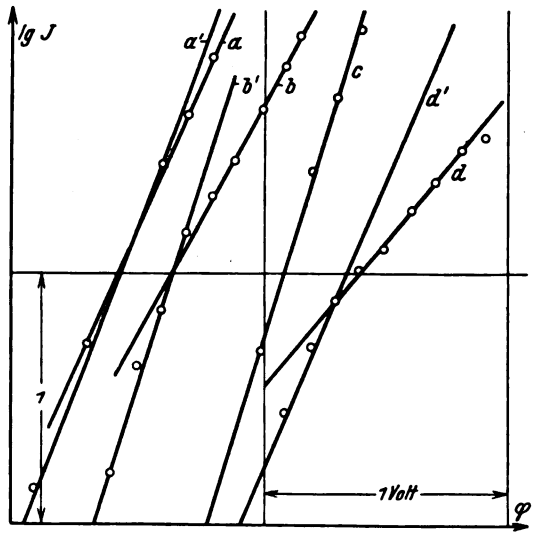


Fig. 14.

Theoretisch sind nun von Röhren mit engen Anoden bessere Werte zu erwarten (s. S. 293) als von solchen mit weiten. Daher wurden dieselben Versuche an einer Drei-Anodenröhre mit 0,4 cm Anodendurchmesser wiederholt. Die Anoden

Digitized by Google

hatten keine Schlitze, weil angenommen wurde, daß hierdurch das Feld inhomogen wird. Der Abstand der Anoden betrug 0,5 bis 0,75 mm. Diese Entfernung genügt für die pyrometrische Bestimmung der Fadentemperatur zwischen den Anoden. Weil bei dieser Röhre die Temperatur des Fadens nur an den Enden der mittleren Anode pyrometrisch kontrolliert werden konnte,

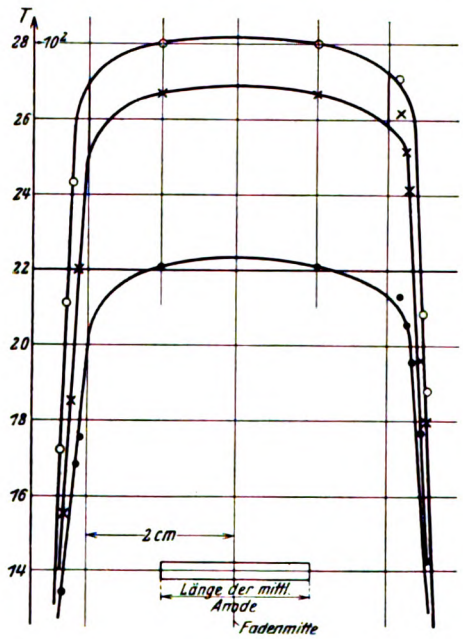


Fig. 15.

sind für einen gleichen 80 μ Wolframfaden Temperaturverteilungskurven pyrometrisch aufgenommen (s. Fig. 15). Aus Fig. 15 ist ersichtlich, daß der Fehler kleiner als 1 Proz. ist, wenn man für die mittlere Temperatur des Fadens unter der mittleren Anode, die Temperatur des Fadens an den Enden dieser Anode setzt.

Von den zahlreichen Messungen an dieser Röhre, die stets mit der Hochvakuumpumpe verbunden war, sind diejenigen die besten, bei denen die seitlichen Anoden (1 und 3) nicht ausgeschlossen waren. Diese mit der alten Schaltung Fig. 13 gemachten Meßergebnisse sind:

Für $J_h = 1$ Amp.

$T_e = \underline{2880^0}$, 2840, 2780, 2870, 2800^0 abs.,
$T_{pyr.}$ im Mittel 2500^0 abs.,
Fehler 11,2—15,2 Proz.,

$J_h = 0{,}95$ Amp.
$T_e = 2540$, 2710, 2790, 2510, 2660, 2800, 2710, 2780, 2720, 2730, 2455^0 abs.,
$T_{pyr.}$ Mittelwert = 2420,
Fehler 1,5 — 15,7 Proz.,

$J_h = 0{,}9$ Amp.,
$T_e = 2500$, $\underline{2440}$, 2800, 2700^0 abs.,
$T_{pyr.}$ Mittelwert 2340,
Fehler 4,1 — 19,8 Proz.,

$J_h = 0{,}86$ Amp.,
$T_e = 2460$, 2500, 2420, 2660, $\underline{2490^0}$ abs.,
$T_{pyr.}$ Mittelwert 2300,
Fehler 15,2 — 16 Proz.,

$J_h = 0{,}8$ Amp.,
$T_e = 2460$, 2700, 2680^0 abs.,
$T_{pyr.}$ Mittelwert 2190,
Fehler 11 — 23 Proz.,

$J_h = 0{,}7$ Amp.,
$T_e = \underline{2240}$ und $\underline{2280^0}$ abs.,
$T_{pyr.} = 2070$,
Fehler 7,5 — 10 Proz.,

In Fig. 16 sind die den unterstrichenen Temperaturen entsprechenden Kurven aufgezeichnet.

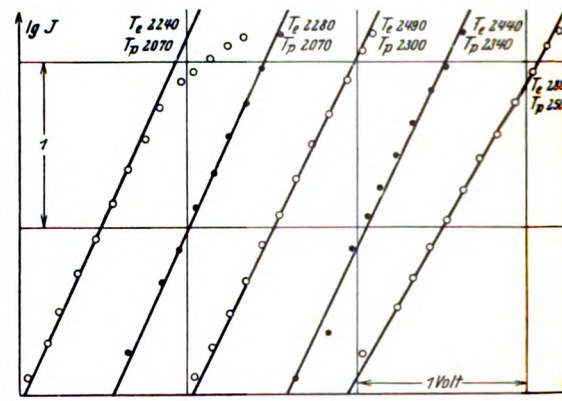


Fig. 16.

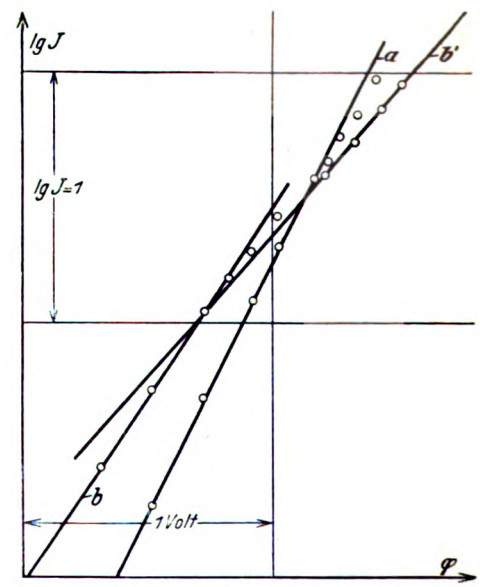


Fig. 17.

Digitized by Google

Von den übrigen Meßreihen sind die mit konstantem Potential von + 6 Volt und — 6 Volt an den seitlichen Anoden in Fig. 17 gezeichnet. Wie bei der alten Röhre, sind auch hier bei dem positiven Potential wieder zwei Geraden möglich. Die unteren Punkte geben für T_e den Wert:

Kurve b) 3400° abs.

während die Gerade durch die oberen Punkte einem T_e-Wert von (Kurve b') 2280° abs. entspricht.

Bei dem negativen seitlichen Feld ist

Kurve a) $T_e = 2640°$ abs.

Die pyrometrisch gemessene Temperatur war in beiden Fällen $T_p = 2400°$. Aus den Messungen an dieser Röhre folgt also: Wie die Theorie es fordert, geben die Röhren mit engen Anoden bessere Werte. Die Abweichungen sind von derselben Größe wie F. Detels[5]) sie gemessen hat. Weiter zeigt sich wieder, daß schräge positive Felder die Messungen stark fälschen.

Andere Messungen die an von der Firma C. H. F. Müller, Hamburg hergestellten Röhren mit drei Anoden von verschiedenen Durchmessern gemacht wurden, ergaben dasselbe Resultat.

Um den schädigenden Einfluß des elektrischen Feldes zu beseitigen, wurden die Messungen mit einem Unterbrecher fortgesetzt.

F. Die Konstruktion des mechanischen Unterbrechers und die Messung an Wolframfäden.

Der Zweck des Unterbrechers ist der folgende: Zunächst wird der Faden geheizt; während dieser Zeit ist der Anodenstrom ausgeschaltet. Dann

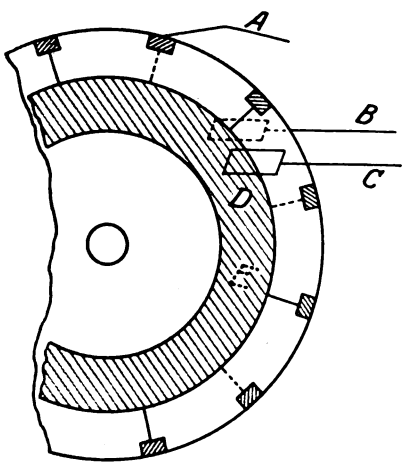


Fig. 18.

wird für einen kurzen Moment der Heizstrom unterbrochen, und damit der Spannungsabfall im Faden, die Schräglage des elektrischen Feldes und das Magnetfeld ausgeschaltet. Während dieser Zeit fließt ein Anodenstromstoß durch das Galvanometer. Der sich aus den einzelnen Stromstößen zusammensetzende Galvanometerausschlag ist dem Momentanwert des Anodenstromes proportional, wenn z. B. sich Unterbrechungszeit und Zeit des Stromstoßes wie 1 : 3 verhalten, ist der Galvanometerstrom $= ia/4$.

Der erste Unterbrecher bestand aus einer rotierenden Hartholzscheibe, auf deren Peripherie in gleichen Abständen 12 Kontakte aus Messing eingelassen waren (s. Fig. 18). Auf jeder Seite

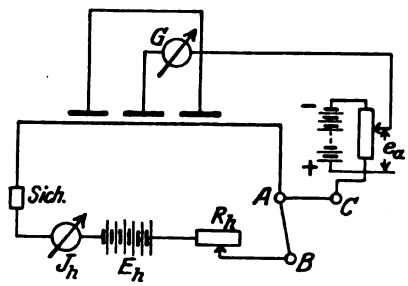


Fig. 19.

der Scheibe saß isoliert ein Messingring (D und E). Die Bürsten B und C führten den Strom nach den Messingringen. Diese Messingringe waren abwechselnd mit den Kontakten auf der Peripherie verbunden. Von der Peripherie leitete die Bürste A den Strom weiter. Mit diesem Apparat konnten noch keine Messungen gemacht werden, weil der Heizstrom nicht konstant war. Eine für die Holzscheibe eingebaute Hartgummischeibe mit 16 Kontakten brachte keine Besserung. Die Heizstromschwankungen waren zwar geringer, dafür verschmierten aber die Kontakte mit Gummi und der Strom sackte langsam ab.

Erst mit dem dritten Unterbrecher, einer Fibre-Platte mit 32 Konktakten, konnten die ersten Messungen gemacht werden. Auf eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Kontakte war besonderer Wert gelegt. Das Heizstrominstrument zeigte zwar konstanten Strom, trotzdem schwankte das Galvanometer sehr stark. Auch nachdem der Heizwiderstand (s. Schaltung, Fig. 19) durch einen selbstinduktionsfreien ersetzt war, hörten die Schwankungen nicht auf. Diese ersten Messungen sind daher unbrauchbar.

Weil nach der Schottkyschen Formel

$$J = J_s \frac{2}{\pi^{1/2}} \sqrt{\frac{\varepsilon\varphi}{KT}}\, e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{KT}}$$

der Anodenstrom exponentiell mit der Temperatur ansteigt, wurden die Helligkeitsschwankungen des Fadens, die mit dem bloßen Auge nicht wahrnehmbar waren, im rotierenden Spiegel untersucht. Es zeigten sich Helligkeitsunterschiede. Daher wurde die Unterbrechungszahl durch Verbinden der Bürsten B und C verdoppelt.

Digitized by Google

Die Unterbrechung des Anodenstromes geschah jetzt mit einer stark negativen Spannung, die durch den Heizstrom eingeschaltet wurde. Fließt nämlich (Fig. 20) der Heizstrom, so liegt an der Anode die Spannung $-(e_a + J_h \cdot w_h)$. Durch Wahl von e_h ist $J_h \cdot w_h$ beliebig groß zu machen, so daß der Anodenstrom dann sicher gesperrt

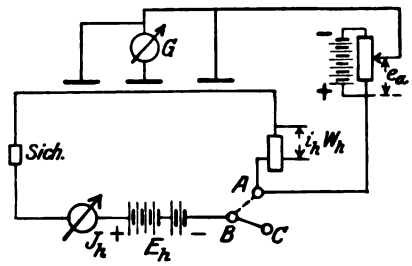


Fig. 20.

ist. Die mit Schaltung 20 gemachten Messungen waren auch noch nicht brauchbar, weil die Schwankungen des Galvanometers immer noch vorhanden waren. Das Heizstrominstrument wurde wegen seiner Selbstinduktion herausgenommen und das Galvanometer mit einer Kapazität von 2 μF überbrückt. Auch diese Maßnahmen beseitigen die Störungen nicht. Weil jetzt Hochfrequenzschwingungen vermutet wurden, wurde der Unterbrecher mit einer durch einen Silitwiderstand kurzgeschlossenen Kapazität von 2 μF überbrückt. Jetzt waren die Störungen beseitigt und es konnten die ersten brauchbaren

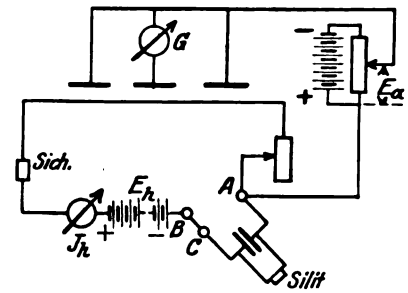


Fig. 21.

Messungen mit Schaltung (Fig. 21) gemacht werden. Erwähnt muß aber werden, daß eine vollständige Unterbrechung des Heizstromes jetzt nicht mehr stattfand, weil ein kleiner Kapazitätsstrom fließt. Die mit der alten Drei-Anoden-Röhre und Schaltung (Fig. 21) gemachten Meßergebnisse sind:

T_e =	2580,	2690,	2230,	**2400,**	2260,	2590,	2640,	**2600°** abs.,
$T_{pyr.}$ =	2480,	2500,	2040,	2200,	2120,	2400,	2460,	2500° abs.,
Fehler	4,1	7,6;	9,3;	9,1;	6,6;	8,2;	7,1;	4 Proz.,
T_e =	2130,	2150,	2180,	2340,	2300,	**2360,**	**2660,**	2500, 2600°,
T_p =	1950,	2000,	2080,	2170,	2170,	2340,	2485,	2600, 2650,
Fehler	9,2;	7,5;	5;	7,8;	6,0;	—	7,0;	—4,8; —1,9 Proz.

Vergleicht man diese Fehler mit den Abweichungen der Messungen ohne Unterbrecher, so ist ein besseres Resultat unverkennbar. Schottky hat mit einem mechanischem Umschalter weit größere Fehler gefunden. Bedenkt man weiter, daß wegen der Vernachlässigung des Gliedes $\frac{1}{2\varphi}$ Gl. (4) von den elektrischen Temperaturen 4—5 Proz. abzuziehen sind, so ist die Übereinstimmung zwischen T_e und T_p doch recht gut.

Der mittlere Fehler aus den obigen Messungen beträgt + 5,3 Proz. Statthafte Abweichungen sind 7—8 Proz. nach oben (5 Proz. wegen $\frac{1}{2\varphi}$ und 3 Proz. pyrometrische Ungenauigkeit) und 3 Proz. nach unten.

Die Messungen am Wolfram wurden nun abgebrochen und an Oxydfäden fortgesetzt.

G. Die Messungen an Oxydfäden mit mechanischem Unterbrecher.

a) Die Temperaturkontrollmessung an Oxydfäden.

Bei den Oxydfäden konnten die optischen Methoden mit dem Mikropyrometer nicht verwandt werden, weil mir damals das Absorptionsvermögen des Oxyds nicht bekannt war. Daher mußte die Vergleichstemperatur aus dem Widerstand bestimmt werden. Um den Fehler durch die Temperaturverteilung möglichst klein zu machen, wurden lange Fäden verwandt, auf denen an den Enden der Anoden dünne Ableitungsdrähte für die Spannungsmessung aufgeknotet waren. Der benutzte Platinfaden war von Heraeus, Hanau bezogen; eine beigefügte und nachgeprüfte Widerstandstabelle wurde im folgenden benutzt.

b) Konstruktion der Versuchsröhre.

Bei dem Bau der Versuchsröhre wurde in erster Linie Wert auf die Möglichkeit der leichten Auswechslung des Fadens gelegt. Weiter mußte die Röhre möglichst schnell evakuiert werden können, da das verwandte Barium-Oxyd sich leicht an der Luft zu Bariumhydroxyd und Bariumcarbonat verwandelt. In Fig. 22 ist die Röhre gezeichnet. Die Röhre hat drei Anoden mit Schlitzen. Der Anodendurchmesser war 0,4 cm. Auf dem Glühfaden waren die Ableitungsdrähte *a* und *b* aufgeknotet. Mit diesem

Digitized by Google

Röhrenaufbau war der eine Schliffteil C verbunden. Die Glocke A mit dem anderen Schliffteil B saß an der Hochvakuumpumpe. Um die Fettdämpfe mit auszufrieren, ist an der Glocke A die Scheidewand D angeschmolzen. Über den

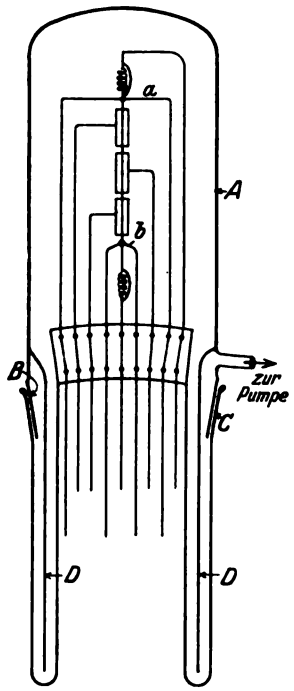


Fig. 22.

unteren Teil der Lampe wurde ein Dewargefäß mit flüssiger Luft geschoben.

c) Das Auftragen des Oxyds und die Messungen.

Der eingezogene Platinfaden wurde aus den aufgebogenen Anoden herausgezogen, was wegen der guten Federung leicht möglich war, und nach dem Verfahren von F. Detels[5]) mit konzentrierter Bariumnitratlösung abwechselnd bestrichen und geglüht. Hatte der Faden eine dünne Oxydschicht, so wurde er unter dem Mikroskop betrachtet. Eine vollständige gleichmäßige Bedeckung war nicht zu erreichen. Infolgedessen waren auch Messungen an diesen Fäden verschieden gut. Weiter zeigte sich, daß das Oxyd schon nach kurzem Formieren (Detels[5])) absprang. Es wurde vermutet, daß das Bariumhydroxyd, welches sich bis zum Evakuieren stets bildet, nicht fest am Faden sitzt. Daher wurden einige Fäden in einer Kohlensäureatmosphäre mit Bariumnitrat-Lösung bestrichen ($BaCO_3$ ist an der Luft sehr beständig). Aber auch bei diesen Fäden zeigten sich nach kurzem Formieren schon blanke Stellen. Hierauf wurden die Platinfäden vor dem Bestreichen mit Bariumnitrat erst verkupfert. Auf diesen Fäden haftete das Oxyd besser. Ebenso hatte sich im Laufe der Zeit herausgestellt, daß es unwesentlich ist, ob der fertige Faden längere oder kürzere Zeit an der Luft gewesen war. Wesentlich ist nur, daß beim Formieren recht vorsichtig gearbeitet wird. (Keine zu hohen Temperaturen und Schutzwiderstände gegen hohe Anodenströme, so daß sich kein Lichtbogen bildet.)

Die ersten Meßergebnisse, die vornehmlich an Fäden von 0,01 cm Durchmesser aufgenommen worden sind:

T_e =	2420,	2440,	**2460**,	2130,	2140,	**2020**,	2360,	1760° abs.,
T_w =	1550,	1500,	1500,	1180,	1180,	1170,	1050,	1000° abs.,
T_e/T_w =	1,56;	1,63;	1,64;	1,8;	1,81;	1,73;	2,24;	1,76;
T_e =	1500,	2170,	1850,	**2090**,	1760,	1770,	2360,	1500° abs.,
T_w =	950,	1050,	1000,	1050,	1150,	1050,	1050,	1000,
T_e/T_w =	1,58;	2,07;	1,85;	1,99;	1,53;	1,69;	2,24;	1,5;
T_e =	2090,	1500,	1470,	1290° abs.,				
T_w =	1050,	1050,	1050,	1000,				
T_e/T_w =	1,99;	1,43;	1,4;	1,29.				

Die Fehler dieser Messungen sind von derselben Größe wie Rothe[3]) an handelsüblichen Oxydröhren mit mechanischem Unterbrecher gemessen hat. Die Ergebnisse der folgenden Messungen, die ausschließlich an Fäden von 0,015 cm Dicke gemessen wurden, sind:

T_e =	1140,	1075,	1100,	1540,	1260,	1250,	1530,	1310° abs.,
T_w =	950,	1050,	1140,	1020,	1030,	930,	1030,	930,
T_e/T_w =	1,1;	1,02;	0,965;	1,51;	1,22;	1,36;	1,48;	1,41;
T_e =	1220,	1490,	1220,	1140,	1520,	1360,	1350,	980° abs.,
T_w =	930,	1040,	1040,	930,	930,	920,	1030,	920,
T_e/T_w =	1,32;	1,43;	1,17;	1,23;	1,63;	1,46;	1,31;	1,06;
T_e =	1000,	1240,	1450,	1310,	1340,	1040,	1080,	1340° abs.,
T_w =	930,	920,	1030,	920,	920,	1030,	1050,	930,
T_e/T_w =	1,07;	1,35;	1,41;	1,43;	1,46;	1,01;	1,03;	1,44.

Digitized by Google

Diese letzten Messungen sind besser als die ersten. Der Fehler ist hier wesentlich kleiner als der von Rothe[3]) gemessene. Die Ursache ist wohl die bessere Bedeckung, die bei den dicken Fäden leichter erhalten ist, als bei den dünnen. Bei ungleichmäßiger Bedeckung liegen Stellen

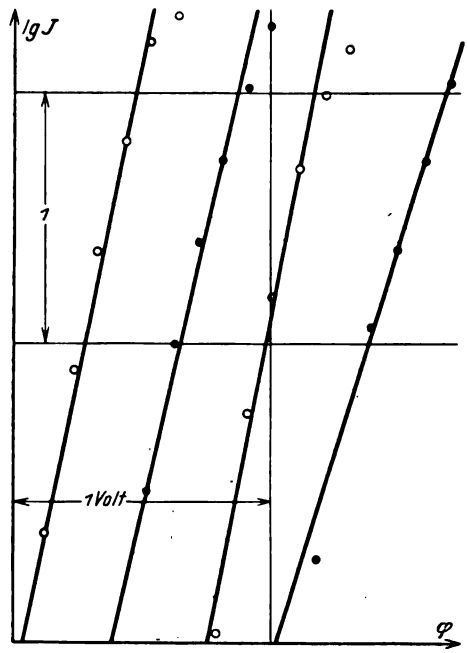


Fig. 23.

mit verschiedenem Kontaktpotential nebeneinander. Es ist also dort wieder ein sehr schräges Feld vorhanden, dessen störenden Einfluß wir schon verschiedentlich begegnet sind. Einige Werte zeigen sehr gute Übereinstimmung. Wenn man weiter bedenkt, daß wegen der Temperaturverteilung und wegen des Gliedes $\frac{1}{2\varphi}$ ungefähr 10 Proz. von den elektrischen Temperaturen abzuziehen sind (s. S. 296 und S. 295) so ist die Zahl der guten Werte doch recht groß. Trotzdem sind diese Messungen wegen der Schwankungen nicht so schön, wie die an dem 80 μ Wolframfaden gemachten (s. S. 304).

Als Ursache dieser Schwankungen wurde die ungleichmäßige Bedeckung des Oxyds angenommen. Wie schon erwähnt, ist es nicht möglich, eine vollständig gleichmäßige Oxydschicht herzustellen. Daher wurden jetzt einige von der Firma C. H. F. Müller besonders angefertigte Drei-Anoden-Röhren durchgemessen. Für die Spannungsmessung waren wieder Ableitungsdrähte angebracht. Die Glühfadenseele war bei diesen Lampen verkupferter Wolframdraht. Die Emissionssubstanz war nicht Bariumoxyd, sondern reines Barium. Die Herstellung dieser Fäden geschieht folgendermaßen: Die Anode wird innen mit Bariumazid bestrichen. Danach wird sie auf ca. 180° erwärmt, wobei sich das Bariumazid zersetzt. Barium bleibt an der Anode haften, während der Stickstoff abgepumpt wird. Hierauf wird der gegen die Anode stark negative Faden schwach geheizt, während gleichzeitig die Anoden mit Wirbelströmen geglüht werden. Das Barium in der Anode verdampft und die positiven Bariumionen schlagen sich auf den Glühfaden nieder.. Obgleich bei diesen Fäden sicher eine gleichmäßige Bedeckung zu erwarten ist, waren die Meßergebnisse nicht besser. Die gemessenen Werte sind:

T_e	= 1690,	1290,	1560,	1110,	1100,	1520,	1510,	1530° abs.
T_w	= 1000,	860,	1000,	850,	860,	860,	800,	800
T_e/T_w	= 1,69;	1,56;	1,56;	1,31;	1,28;	1,77;	1,9;	1,9.

Das Ergebnis ist dasselbe wie bei Rothe[3]).

Kleine Änderungen an der Schaltung 21, mit der alle diese Messungen gemacht wurden, gaben keine besseren Resultate. So wurde z. B. die Größe der Kapazität und des Silitwiderstandes variiert. Der Unterbrecher, der für den 80 μ Wolframfaden gute Werte gab, versagte bei Oxydfäden. Messungen, die an einigen Röhren mit dünnen Wolframfäden wiederholt wurden, gaben jetzt auch größere Abweichungen. Daraufhin wurde nun der Unterbrecher auf Isolation geprüft. Bei den Heizspannungen von ca. 14 Volt, die für die Absperrung des Anodenstroms (s. S. 304) erforderlich waren, flossen Fehlerströme von 15 — $30 \cdot 10^{-8}$ Amp., während die maximale Größe der brauchbaren Meßströme aus den vorigen Messungen sich zu ca. $80 \cdot 10^{-8}$ Amp. ergaben. Die Messungen mit dem mechanischen Unterbrecher, dessen Isolation sich aus unbekannten Gründen verschlechtert hatte, wurden aus diesem Grunde aufgegeben und ein elektrischer Unterbrecher gebaut.

H. Messungen mit Wechselstrom-Unterbrecher.

a) Konstruktion des Wechselstromunterbrechers.

Beim Wechselstromunterbrecher muß der Anodenstrom wieder durch den Heizstrom gesperrt werden. Infolgedessen müssen die Sinuskurven des Wechselstroms sehr schnell ansteigen, damit das Produkt $J_h \cdot w_h$ möglichst bald groß genug ist, um den Anodenstrom zu sperren. Weiter ist wegen der Empfindlichkeit der Messungen ein einwandfreies Arbeiten erforderlich.

Digitized by Google

Der erste Versuch wurde mit einem „Ahemo-gleichrichter" gemacht. Dieser Gleichrichter, der

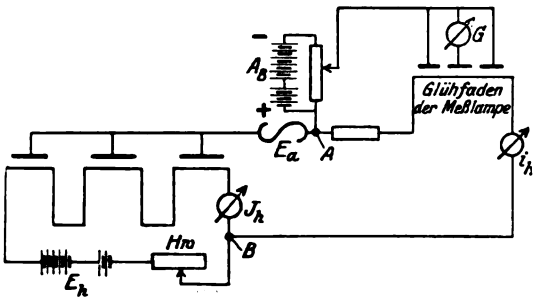


Fig. 24.

in der Radioindustrie viel zum Laden der Akkumulatoren mit Wechselstromanschluß benutzt wird, zeigte für diese Messungen nicht die genügende Konstanz. Auch der zweite Versuch mit der Gleichrichter-Apparatur des Instituts, wo die 1000—4000 Volt und 40—60 MA. entsprechend umgeformt werden mußten, scheiterte, weil Stromform und Konstanz nicht gut waren. Erst der dritte, in Fig. 24 dargestellte Unterbrecher genügte den Anforderungen. Verwandt wurden für die ersten Messungen drei Gleichrichterröhren von der Firma C. H. F. Müller, Hamburg. An den Anoden lag eine 500periodische Wechselspannung von ca. 800 Volt. Bei dieser Spannung gaben die drei Röhren einen Maximalstrom von 0,5 Amp. In Fig. 25 ist die Stromkurve photographiert. Die Aufnahme wurde bei derselben Spannung aber mit 50periodischen Wechsel im rotierenden Spiegel gemacht. Man sieht, daß die Kurve den gewünschten steilen Anstieg hat.

b) Die definitiven Messungen am Wolfram.

Die Versuchsröhren hatten wieder drei Anoden von 0,2 cm Durchmesser. Die Drahtdicke war 50 μ. Die Temperatur wurde, wie früher, mit dem Mikropyrometer kontrolliert. Trotzdem die Wechselstrommaschine, die die Anodenspannung lieferte und der Heizstrom von der Hausbatterie gespeist wurden, schwankte das Galvanometer auch noch nach längerem Warten. Die mit Schaltung Fig. 24 gemachten ersten Messungen waren (wichtig bei der Schaltung Fig. 24 ist die Reihenfolge Gleichrichter — Wechselspannung — Widerstand und Meßröhre):

Kurve	1	2	3
T'_e	2200	2530	2800° abs.
T'_p	2180	2070	2400° abs.
Fehler	1	22,2	16,3 Proz.

In Fig. 26 sind diese lg J-φ-Kurven gezeichnet. Die Überbrückung des Galvanometers mit einer Kapazität von 2 μF brachte keine Abhilfe. Wegen vermuteter Hochfrequenzschwingungen wurden dann die Punkte A und B (Fig. 24) über Kapazitäten von 2 μF. bei A und von ca.

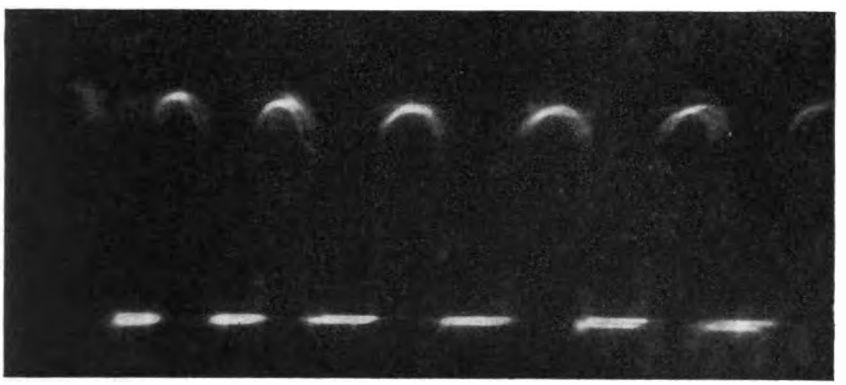


Fig. 25.

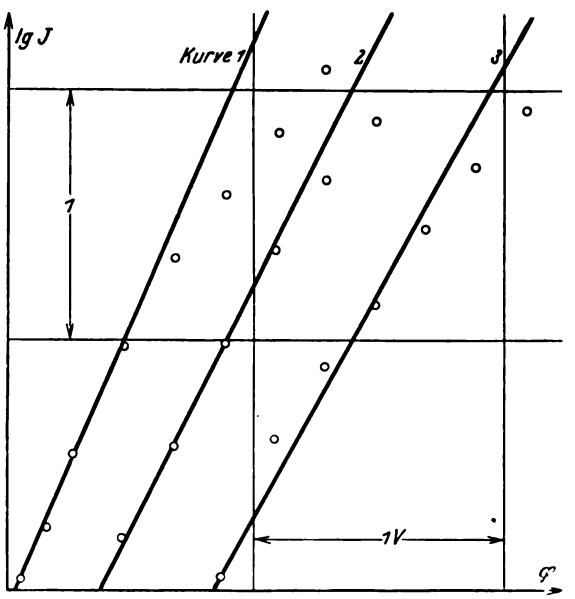


Fig. 26.

Digitized by Google

1000 cm bei B geerdet. Jetzt war nach einigem Warten stets gute Konstanz des Gleichrichterstromes vorhanden. Die weiteren Messungen wurden nun mit der endgültigen Schaltung

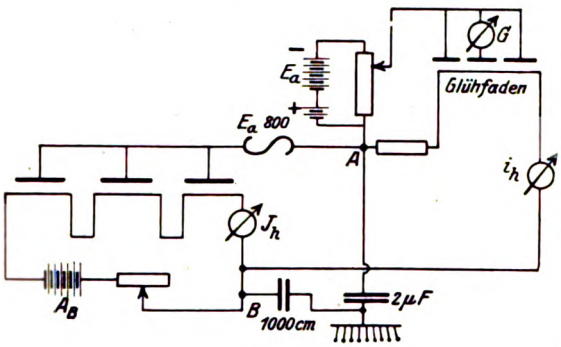


Fig. 27.

(Fig. 27) gemacht. Die folgenden Meßergebnisse die in Fig. 28 aufgezeichnet sind, waren:

Kurve	1	2	3	4	5	6	
T_e	2440	2140	2300	2240	2220	2540°	abs.
T_p	2340	2060	2270	2150	2130	2340°	abs.
Fehler	4,17	3,88	1,3	4,18	4,22	8,55	Proz.

Darauf wurden Meßreihen mit Schaltung Fig. 27 aufgenommen, bei der die Kapazität von $2\,\mu F$ durch einen Silitwiderstand kurz geschlossen war. Die Ergebnisse sind:

T_e	2230	2480	2650	2400	2510	2680°	abs.
T_p	2160	2330	2480	2200	2330	2525°	abs.
Fehler	3,24	6,45	6,85	9,1	7,75	6,15	Proz.

Zum Schluß wurden an dieser Röhre einige Meßreihen ohne Unterbrecher (Schaltung Fig. 13) aufgenommen. Die Werte sind:

T_e	2730	2980° abs.
T_p	2160	2500° abs.
Fehler	26,4	19,2 Proz.

Diese viel größeren Abweichungen haben dieselbe Größe wie früher gemessen worden ist.

Jetzt wurde in Schaltung Fig. 27 die Zahl der Gleichrichter auf acht erhöht und die Messungen an einem 80 μ Wolframfaden fortgesetzt. Der Anodendurchmesser betrug 0,25 cm. Die Werte sind:

T_e	2600	2740	2390	2420° abs.
T_p	2450	2620	2270	2400° abs.
Fehler	6,12	4,58	5,28	6,62 Proz.
T_e	2520	2440	2590	2600° abs.
T_p	2400	2270	2500	2500° abs.
Fehler	5	7,48	3,6	4,0 Proz.

Kurve	7	8	9	10	11	
T_e	2630	2660	2280	2550	2760°	abs.
T_p	2460	2500	2120	2420	2600°	abs.
Fehler	6,92	6,01	4,72	5,37	6,15	Proz.

Um den Einfluß der Kapazitäten nochmals zu prüfen, wurden an einer zweiten gleichen Röhre einige Meßreihen mit der alten Schaltung Fig. 24 (ohne Kapazitäten) gemacht. Die Ergebnisse sind:

T_e	2600	3240	2940	3140° abs.
T_p	2340	2460	2160	2340° abs.
Fehler	11,1	31,7	36,0	34,2 Proz.

Die Abweichungen sind recht erheblich; das Einschalten der Kapazitäten also notwendig. Weitere an derselben Röhre mit Schaltung Fig. 27 gemachten Meßwerte sind:

T_e	2220	2520	2630	2760	2180	2410°	abs.
T_p	2140	2100	2480	2580	2120	2260°	abs.
Fehler	3,74	9,5	6,05	6,98	2,82	6,63	Proz.
T_e	2540	2650	2680	2450	2570°	abs.	
T_p	2340	2500	2600	2300	2460°	abs.	
Fehler	7,03	6,0	3,07	6,53	8,58	Proz.	

Die an einer dritten gleichen Röhre mit Schaltung Fig. 27 gemachten Messungen, wobei aber die Kapazität von 1000 cm herausgenommen war, ergaben die Werte. Die Werte sind:

T_e	2490	2280	2610	2720	2430	2610	2230° abs.
T_p	2300	2160	2340	2500	2320	2480	2160° abs.
Fehler	8,25	5,55	11,4	8,8	4,75	5,25	3,24 Proz.

Die an dieser Röhre ohne Unterbrecher mit Schaltung (Fig. 13) aufgenommenen Werte sind:

T_e	2850	2780	2530° abs.
T_p	2300	2600	2270° abs.
Fehler	23,8	6,95	11,4 Proz.

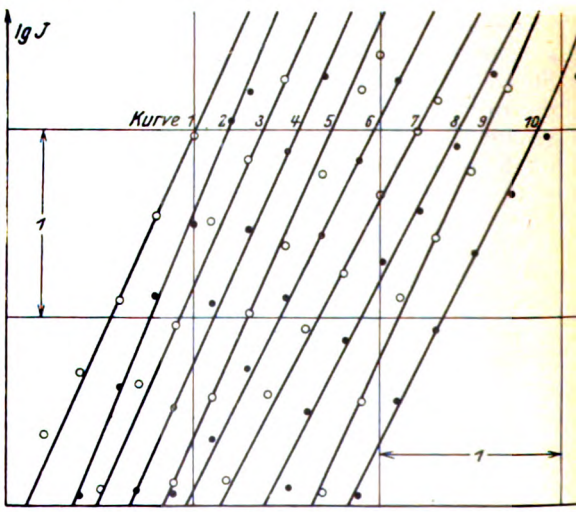


Fig. 28.

Die Abweichungen sind wieder größer. Trotzdem sind die Werte besser als bei dem 50 μ Faden,

Digitized by Google

weil der Spannungsabfall pro cm Fadenlänge kleiner und damit auch die elektrische Feldstärke weniger schräg ist (s. S. 299). Das Ergebnis der Messungen am Wolfram mit Wechselstromunterbrecher ist folgendes: Die Schaltung (Fig. 27) mit den Kapazitäten gibt gute Werte für T_e. Die Kapazität von 1000 cm (Erdung von Punkt B) kann, wie die Messungen ergeben haben, entbehrt werden. Ebenso darf die große Kapazität (Punkt A) mit einem Silitwiderstand überbrückt werden. Beide Änderungen beeinflussen die Messungen also nicht.

Bei allen Meßergebnissen sind die Abweichungen zwischen T_e und T_p restlos positiv. Zieht man aber die zulässigen 5 Proz. von den elektrisch gemessenen Temperaturen (s. S. 295) ab, so liegen fast alle Werte im Bereich des pyrometrischen Fehlers von $\pm$ 3 Proz.

Die Wolfram-Messungen waren damit erledigt und nun wurden die Messungen an Oxydfäden fortgesetzt.

c) Die definitiven Messungen an Oxydfäden.

Die Meßröhre hatte nur eine Anode von 2 cm Länge und 0,2 cm Durchmesser. Der Faden war wegen der Temperaturverteilung ca. 2 cm länger als die Anode. Die Fadendicke betrug 0,01 cm. In der Mitte der Anode fand sich ein Loch von 0,075 cm Durchmesser für die pyrometrische Kontrollmessung. Nach Arnold[14]) kann man nämlich im roten Teil des Spektrums das Oxyd als schwarzen Körper betrachten. Daher wurde jetzt auch bei Oxyd die optische Methode für die Temperaturkontrollmessung angewandt und die Widerstandskontrolle wegen der ihr anhaftenden starken Fehler (großes Temperaturgefälle wegen der guten Wärmeleitung des Platins, weiter Temperatursprung Platin—Oxyd) aufgegeben. Das Herstellen der Fäden geschah wieder in der früher (s. S. 305) beschriebenen Weise. Eingezogen wurde der Faden jetzt allerdings erst dann, wenn er fertig mit Oxyd bedeckt war. Die Meßergebnisse der ersten Röhre, bei der das Oxyd auf dem blanken Platinfaden aufgetragen war, sind:

Nach einmaligem Formieren von ca. 20 Minuten.

$T_e = 1520^0$, $T_p = 1225^0$, abs. Fehler 24,1 Proz.

Nach weiterem Formieren von ca. 20 Minuten

T_e	1790	1560^0 abs.
T_p	1240	1315^0 abs.
Fehler	44,3	26,2 Proz.

14) Arnold, Phys. Rev. **16**, 75, 1920.

Die Messungen an dieser Röhre wurden abgebrochen, weil der Faden blanke Stellen zeigte. Springt bei Oxydfäden das Oxyd an einigen Stellen ab, so hat man auch beim Messen mit Unterbrecher keine konstante Potentialdifferenz zwischen Anode und Heizfaden, weil das Kontaktpotential an diesen Stellen ein anderes ist. Die Abweichungen sind wesentlich größer als beim Wolfram.

Weitere Messungen wurden an einer gleichen Röhre gemacht, bei der der Platinfaden vor dem

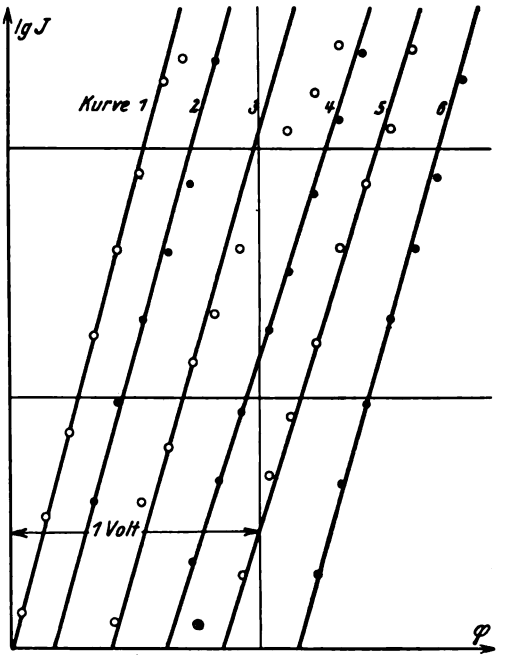


Fig. 29.

Bestreichen mit Bariumnitrat erst verkupfert wurde. Die Meßdaten sind (s. Fig. 29):

Nach einmaligem Formieren Kurve 1
$T_e = 1360^0$ abs.
$T_p = 1295^0$ abs.
Fehler 4,76 Proz.

Nach zweimaligem Formieren Kurve 2
$T_e = 1390^0$ abs.
$T_p = 1300^0$ abs.
Fehler 6,92 Proz.

Nach weiterem Formieren

T_e	1500	1680^0 abs.
T_p	1215	1340^0 abs.
Fehler	23,5	25,4 Proz.

Nach viermaligem Formieren

Kurve	5 und	6
T_e	1620	1480^0 abs.
T_p	1350	1243^0 abs.
Fehler	20	19,1 Proz.

Digitized by Google

Das Oxyd war an einigen Stellen abgesprungen, und daher wurden die Messungen an dieser Röhre eingestellt. Die ersten Werte stimmen sehr gut, während die großen Abweichungen der letzten Messungen wieder auf die ungleichmäßige Bedeckung mit Oxyd zurückzuführen sind. Die dritte Röhre hatte sieben Löcher in der Anode für die pyrometrische Kontrollmessung. Beim

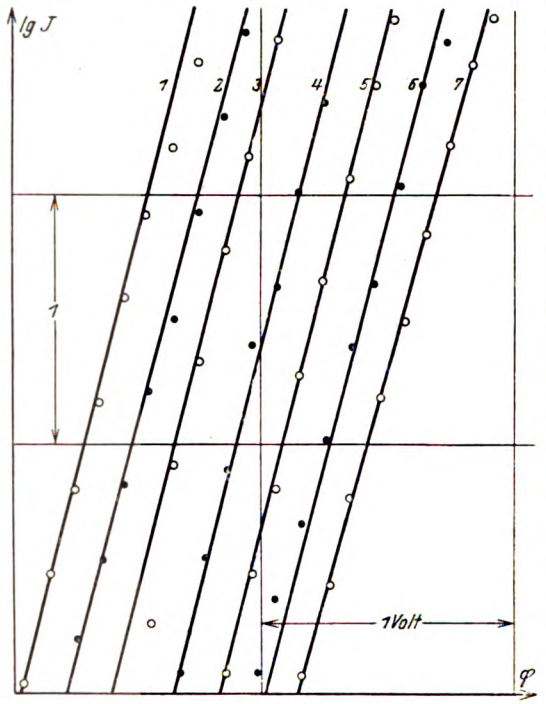


Fig. 30.

Formieren wurde äußerst vorsichtig gearbeitet, damit nach Möglichkeit kein Oxyd absprang. Außerdem wurde nach jedesmaligem Formieren der Anodenstrom J_a bei einer Spannung von + 25 Volt gemessen. Die Meßergebnisse sind in Fig. 30 gezeichnet. Nach einmaligem Formieren war

Kurve 1 $T_e = 1360$, $T_p = 1340^0$ abs., Fehler 1,48 Proz.,
$J_a = 0{,}12$ MA. für $E_a = 25$ Volt.

Nach zweimaligem Formieren

Kurve	2	3
T_e	1390	1280^0 abs.
T_p	1335	1320^0 abs.
Fehler	4,12	— 3,15 Proz.

$J_a = 0{,}5$ MA. bei $E_a = 25$ Volt.

Nach dreimaligem Formieren

Kurve	4	5
T_e	1390	1350^0 abs.
T_p	1345	1340^0 abs.
Fehler	3,34	0,745 Proz.

$J_a = 0{,}75$ MA. bei $E_a = 25$ Volt.

Nach viermaligem Formieren

Kurve	6	7
T_e	1420	1440^0 abs.
T_p	1345	1375^0 abs.
Fehler	5,58	4,73 Proz.

$J_a = 1{,}6$ MA. bei $E_a = 25$ Volt.

Aus den Messungen an der letzten Röhre folgt, daß man beim vorsichtigen Arbeiten (vor allen Dingen bei nicht zu hohen Temperaturen) gute Werte für T_e erhält. Wie zu erwarten, ändern sich die Ergebnisse nicht mit fortschreitender Formierung. Der Wechselstromunterbrecher gibt also für Wolfram und Oxyd mit Schaltung Fig. 27 gute elektrische Temperaturen.

J. Messungen an einer magnetfeldlos geheizten Äquipotentialkathode.

Zum Schluß wurde nun noch eine von der Firma C. H. F. Müller hergestellte Äquipotentialkathode durchgemessen. Die Röhre hatte drei Anoden. Der Faden war zweimal durch die Kathode geführt, so daß kein Magnetfeld vor-

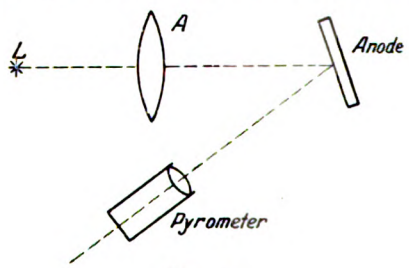


Fig. 31.

handen war. Das Verhältnis r_a/r_d war klein gegenüber den bisher durchgemessenen Röhren. Theoretisch müßte also diese Röhre die besten Meßwerte geben. Emissionssubstanz war wieder reines Barium.

Für die pyrometrische Kontrollmessung war der Magnesiumspiegel an einer Stelle durch Erwärmen entfernt. Da diese Stelle aber bei weitem nicht klar war, so mußte der Schwärzungseinfluß auf die Temperaturbestimmung geprüft werden. Die Absorption nachträglich an der abgeschnittenen Birne zu messen, war nicht möglich, weil der Magnesiumspiegel sich an der Luft verändert. An der Birne zwei Stellen von Magnesium frei zu machen, und die Absorption der beiden Stellen in üblicher Weise zu bestimmen, konnte auch nicht angewandt werden, da die Stellen verschieden stark absorbieren und die Absorption einer Stelle nicht als die Hälfte der Gesamtabsorption angenommen werden kann. Daher wurde oben beschriebene Methode angewandt. Zu diesem Zwecke wurde von einer kleinen Glühlampe L (Fig. 31) ein Bild auf

Digitized by Google

eine Anode gleichen Materials mit der Linse A erzeugt. Die Helligkeit dieses Bildes wurde pyrometriert und die schwarze Temperatur bestimmt. Danach wurde die Anode entfernt und die Meßröhre an dieselbe Stelle gebracht, so daß das Bild der Lampe wieder scharf auf der Anode war. Jetzt wurde nochmals die Temperatur aus der Helligkeit des Bildes pyrometrisch gemessen. Die

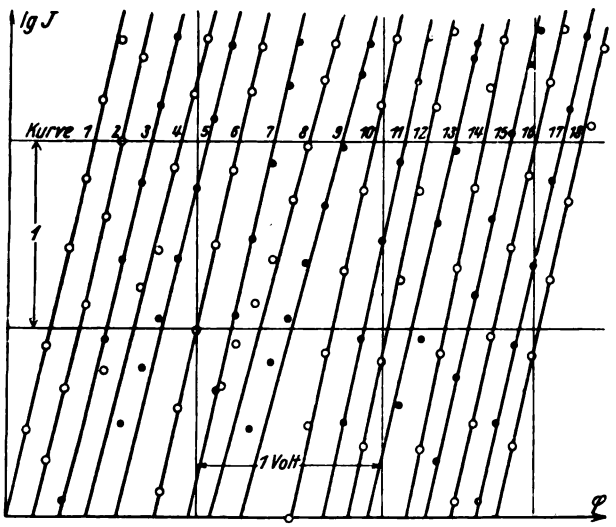


Fig. 32.

Differenz beider Temperaturen dividiert durch zwei gibt den Fehler der Absorption. Dieser Fehler, der bei verschiedenen Helligkeiten der Glühlampe bestimmt wurde, betrug im Mittel 1 bis 1,5 Proz.

Die ersten Meßergebnisse an der Äquipotentialkathode mit Schaltung Fig. 13 sind

T_e	1080	1160	1270	1470° abs.
T_p	980	1100	1210	1310° abs.
Fehler	10,2	5,5	4,96	12,2 Proz.

Danach wurde die Röhre mit dem Maximalheizstrom und einer Anodenspannung von + 50 Volt ca. 10 Minuten lang brennen gelassen und dann die Messungen wiederholt. Die Ergebnisse sind (s. Fig. 32)

Kurve	1	2	3	4	5	6	
T_e	1225	1180	1190	1340	1330	1200°	abs.
T_p	1215	1135	1140	1280	1280	1170°	abs.
Fehler	0,1	3,97	4,38	4,68	3,9	2,56	Proz.

Kurve	7	8	9	10	11	12	
T_e	1190	1400	1450	1190	1180	1160°	abs.
T_p	1160	1280	1280	1155	1260	1150°	abs.
Fehler	2,59	9,37	13,3	3,04	— 6,35	0,9	Proz.

Kurve	13	14	15	16	17	18	
T_e	1210	1110	1230	1180	1190	1220°	abs.
T_p	1235	1120	1225	1130	1135	1235°	abs.
Fehler	— 2,03	— 0,89	0,41	4,42	4,85	— 1,2	Proz.

Die Übereinstimmung zwischen T_e und T_p ist gut. Die größeren Abweichungen bei den Kurven 8 und 9 sind so zu erklären: Bei den hohen Temperaturen hat wahrscheinlich eine Änderung der Bedeckung stattgefunden (Verdampfen von Barium). In der Schottkyschen Gleichung

$$J = J_s \frac{2}{\pi^{1/2}} \sqrt{\frac{\varepsilon\varphi}{KT}}\, e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{KT}}$$

ist

$$J_s = 1 \cdot O \cdot A_0 \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{\varepsilon\varphi^0}{KT}} \text{ (s. S. 296)}$$

nicht konstant, weil A_0 dann veränderlich ist. Weiter ist zu vermuten, daß bei den hohen Temperaturen kleine Kriechströme zwischen den Quetschfußdurchführungen fließen, und daher die unteren Punkte bei diesen Temperaturen nicht auf der Geraden liegen. (Der Logarithmus steigt unten stark an, und daher erklären sich die großen Abweichungen bei kleinen Fehlerströmen auf dem unteren Teil der Kurven.)

Im theoretischen Teil wurde gezeigt, daß die

$$\text{Kurve } \ln J = \ln\left[J_s \frac{2}{\pi^{1/2}} \sqrt{\frac{\varepsilon\varphi}{KT}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{KT}}\right]$$

nur schwach gekrümmt ist, so daß wegen der Streuung der Meßpunkte die Kurve als gerade Linie betrachtet werden kann (s. Fig. 7 und 9). Bei den ausgeführten Messungen wurden daher durch die Meßpunkte Gerade gelegt und diese mit der Mitteltangente nach der Theorie verglichen. Nun ist es dem Leser wünschenswert zu sehen, wie groß die Krümmung der Kurve

$$\ln J = \ln\left[J_s \frac{2}{\pi^{1/2}} \sqrt{\frac{\varepsilon\varphi}{KT}}\, e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{KT}}\right]$$

mit den gemessenen Werten von φ und T ist, und wie sich die Meßpunkte an die wirkliche Kurve (nicht die Mitteltangente) anschließen.

K. Vergleich der Meßkurven mit den nach der Formel $J = J_s \frac{2}{\pi^{1/2}} \sqrt{\frac{\varepsilon\varphi}{KT}}\, e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{KT}}$ berechneten Kurven an einigen Beispielen.

An der Oxydröhre mit den sieben Löchern in der Anode wurde mit Wechselstromunterbrecher folgende Meßreihe aufgenommen.

E_a	J_a	$\lg J_a$
+ 0,2 Volt	0,2 · 10⁻⁸ Amp.	+ 0,30⁻⁹
+ 0,3 „	0,45 · 10⁻⁸ „	+ 0,65⁻⁹
+ 0,4 „	1,0 · 10⁻⁸ „	+ 1,0 ⁻⁹
+ 0,5 „	2,4 · 10⁻⁸ „	+ 1,38⁻⁹
+ 0,6 „	5,0 · 10⁻⁸ „	+ 1,7 ⁻⁹
+ 0,7 „	11,5 · 10⁻⁸ „	+ 2,06⁻⁹
+ 0,8 „	24,5 · 10⁻⁸ „	+ 2,39⁻⁹
+ 0,9 „	53,5 · 10⁻⁸ „	+ 2,73⁻⁹

Digitized by Google

In Fig. 33 ist diese Kurve gezeichnet. Die pyrometrisch gemessene Temperatur war 1375^0 abs. Um die dieser Meßreihe entsprechende Kurve nach der Formel

$$J = J_s \frac{2}{\pi^{1/2}} \sqrt{\frac{\varepsilon\varphi}{KT}} e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{KT}}$$

zu berechnen, hat man diese Gleichung zu logarithmieren, dann erhält man

$$\ln J = \frac{-\varepsilon\varphi}{KT} + \ln\sqrt{\varphi} + C$$

oder

$$\lg J = \frac{-\varepsilon\varphi}{KT \cdot 2{,}3} + \frac{1}{2}\lg\varphi + C_1, \quad (23)$$

wo die Konstante für diese Betrachtung fortgelassen werden darf, weil sie für den Vergleich

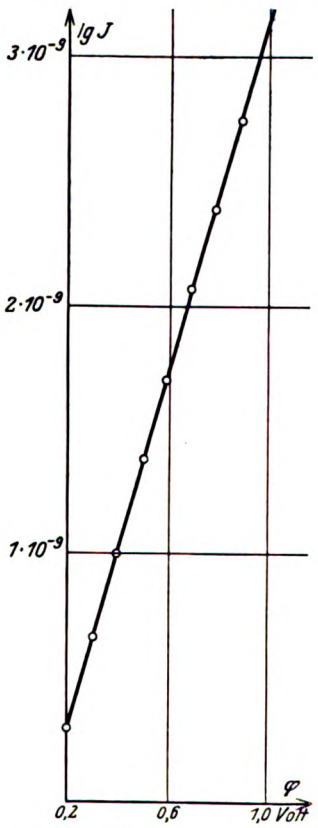


Fig. 33.

der Kurven unwesentlich ist. In Gl. (23) hat man für T die pyrometrisch gemessene Temperatur $T_p = 1375^0$ abs. und für φ die Gegenspannungen in Volt vom Kontaktpotentialnullpunkt ausgerechnet, einzusetzen. Den Wert des Kontaktpotentials erhält man nach Rothe[15]), wenn man die Gerade (Fig. 33) bis zur Geraden $\lg J_s = \text{const}$ verlängert. Der dem Schnittpunkt entsprechende Wert von φ ist das Kontaktpotential. Für BaO wurde $+2$ Volt gefunden. (Rothe[15]) hat Werte bis $+2{,}7$ Volt für BaO gemessen.) In Gl. (23) ist dann also für φ $(-2 + E_a)$ zu setzen.

In Fig. 34 sind die mit diesen Werten berechneten Punkte mit o gezeichnet. Man sieht aus der Kurve I, daß die Krümmung der theoretischen Kurve tatsächlich sehr klein ist. Die

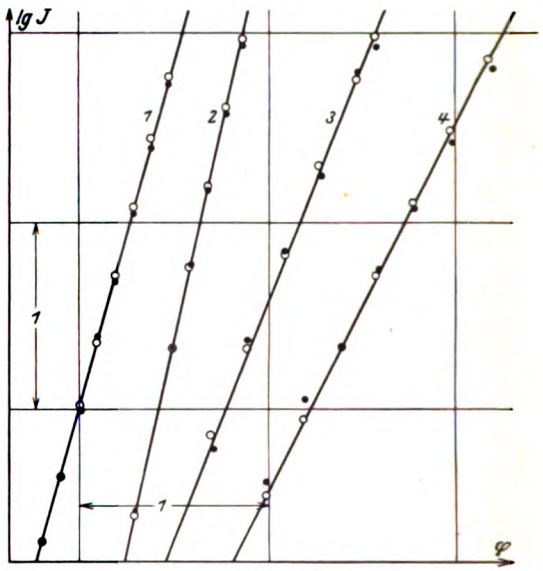


Fig. 34.

Meßpunkte, die schwarz gezeichnet sind, schließen sich dieser Kurve sehr gut an. Kurve II (Fig. 34) ist eine mit den entsprechenden Meßdaten berechnete Kurve, die an der Äquipotentialkathode aufgenommen wurde. Die Kurven III und IV (Fig. 34) sind ebenfalls berechnet (schwarze Kreise). Die Meßpunkte sind an einem 50 μ Wolframfaden mit Wechselstromunterbrecher aufgenommen. Die pyrometrischen Temperaturen waren: Kurve III $= 2060^0$ und Kurve IV $= 2525^0$. Aus diesen Beispielen, die das Temperaturintervall $T = 1200^0$ bis $T = 2550^0$ abs. umfassen, ist ersichtlich, wie gut das Experiment (schwarze Punkte) mit der Theorie (schwarze Kreise) übereinstimmt.

L. Zusammenfassung.

Die Berechnung der Glühfadentemperatur aus den bisherigen Aufnahmen der Maxwellverteilung, der von einem Glühfaden ausgehenden Elektronen, ergab zumeist eine wesentlich zu hohe Fadentemperatur, bisweilen aber auch richtige Temperaturwerte.

In der vorstehenden Arbeit ist nun versucht worden, diese widersprechenden Resultate nach Möglichkeit zu klären.

15) Rothe, Zeitschr. f. Techn. Phys. **6**, 633, 1925.

Digitized by Google

In dem theoretischen Überblick wurde zunächst gezeigt, daß wegen der Raumladung ein Potentialminimum zwischen Kathode und Anode auftreten kann. Die theoretische Ausgangsformel dieser Arbeit $J = J_s \frac{2}{\pi^{1/2}} \sqrt{n}\, e^{-n}$ fordert aber für die experimentelle Nachprüfung, daß kein Potentialminimum auftritt. Aus diesem Grunde sind nur Ströme bei großen Gegenspannungen für die Messung brauchbar. Rein überlegungsgemäß folgt hieraus, daß Röhren mit engen Anoden die besseren Werte liefern.

Hierauf sind die Wirkungen der Fehlerquellen einzeln an speziellen Beispielen mit Näherungsrechnungen geprüft. Dabei wurde festgestellt:

1. Der Spannungsabfall beeinflußt die Messung nicht, wenn man die drahtparallele elektrische Feldstärke vernachlässigen kann.

2. Bei Temperaturverteilung erhält man die Maximaltemperatur des Fadens anstatt die mittlere Temperatur (da bei hohen Gegenspannungen nur Elektronen mit großer Geschwindigkeit den Strom bilden, so ist es auch verständlich).

3. Mit magnetischem Feld würde man eine etwas zu niedrige Temperatur messen (dieser zu erwartende Fehler ist aber unbedeutend).

4. Die Wirkung des elektrischen Feldes des Heizstromes, das mathematisch nicht faßbar ist, ist wahrscheinlich die Hauptursache der von F. Detels[5]) ohne Unterbrecher gemessenen Abweichungen.

Aus dem Ergebnis dieser theoretischen Untersuchungen folgt also:

a) Bei Messungen ohne Unterbrecher geben Röhren mit kleinem drahtparallelen elektrischen Feld, also dickem Heizfaden, bei möglichst großen Gegenspannungen, die besseren Werte.

b) Einwandfreie Messungen sind nur bei vollständiger Ausschaltung des elektrischen Feldes, also nur mit Unterbrecher zu erhalten.

c) Um den Fehler durch die Temperaturverteilung möglichst klein zu machen, müssen die Meßröhren lange Drähte haben, damit das Mittelstück des Fadens unter der Anode nahezu gleiche Temperatur hat.

Bei den dann folgenden Messungen ohne Unterbrecher wurden, wie die Theorie es fordert, an Röhren mit engen Anoden und dicken Fäden die besseren Werte gefunden. Die Abweichungen entsprachen den von F. Detels[5]) gemessenen Werten.

Die Messungen mit mechanischem Unterbrecher ergaben für einen 80 μ Wolframfaden anfangs recht gute Werte. Um die Schwankungen des Galvanometers zu beseitigen, mußte der Unterbrecher wegen vorhandener Hochfrequenzschwingungen mit einer durch einen Silitwiderstand kurzgeschlossenen Kapazität überbrückt werden. Eine vollständige Unterbrechung des Heizfadens hatte dann nicht statt.

An Oxyd- und Azidfäden konnten gleich gute Messungen mit dem mechanischen Unterbrecher nicht gemacht werden. Bei der Wiederholung der Messungen an dünnen Wolframfäden wurden auch größere Abweichungen festgestellt, die mit denen von Schottky[1]) gemessenen übereinstimmen. Es ist also bestimmt nicht leicht, vielleicht überhaupt unmöglich, einen für diese genauen Messungen exakt arbeitenden mechanischen Unterbrecher herzustellen.

Mit dem 500periodischen Wechselstromunterbrecher konnten dann, nachdem die Hochfrequenzschwingungen über Kapazitäten nach der Erde abgeleitet waren (s. Fig. 27) brauchbare Messungen am Wolfram und an Oxydfäden gemacht werden. Eine Beschränkung der Gültigkeit der Theorie durch den Formierungsgrad bei Oxydfäden wurde, wie zu erwarten war, nicht festgestellt. Für das Messen an Oxydfäden ist aber unbedingt erforderlich, daß die Temperatur nicht zu hoch ist, weil dann, wegen der Änderung der Oberfläche während der Messung, Falschmessungen entstehen.

L. H. Germer[2]) hat mit einem 500periodischem Wechselstromunterbrecher auch gute Werte erhalten. Wegen der Photoelektronen war in der Meßröhre eine besondere Schutzanode angebracht. Es hat sich aber gezeigt, daß die Messungen auch ohne Abschirmung der Photoelektonen brauchbar sind.

Aus den zahlreichen mit Wechselstromunterbrecher gemachten Messungen ist ersichtlich, daß die Meßpunkte innerhalb der Meßfehler gut auf den gezeichneten Geraden liegen; weil die aus der Neigung dieser Geraden mit der Gleichung $T_e = \frac{-\varepsilon}{K} \cdot \frac{d\varphi}{d \ln J}$ berechneten Temperaturen mit den pyrometrischen gut übereinstimmen, so ist hiermit die Gültigkeit des Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes, daß dieser Theorie zugrunde liegt, experimentell bestätigt, obgleich die Bedingung des dynamischen Gleichgewichtes, das für die Gültigkeit des Maxwellschen Gesetzes gefordert wird, nicht erfüllt ist. (Es handelt sich in diesem Falle ja um einen Strömungszustand der Elektronen [Zenneck: Diskussionsbemerkung gelegentlich einer Postkonferenz].) Trotzdem eignet sich diese Methode nicht als Temperaturmeßmethode, weil wegen der Streuung der Meßpunkte die Richtung der Geraden, aus der die Temperatur bestimmt wird, nicht eindeutig festliegt.

Die Ideal-Röhre für diese Messungen ist, wie die letzten Meßreihen zeigen (s. Fig. 32), die magnetfeldlos geheizte Äquipotentialkathode. Bei den Messungen an dieser Röhre wird die Gerade

Digitized by Google

durch die Meßpunkte so scharf festgelegt, daß in diesem Fall diese Methode zur Temperaturmessung gebraucht werden kann.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. H. G. Möller im Institut für angewandte Physik der Hamburgischen Universität mit den Hilfsmitteln dieses Instituts ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. G. Möller, danke ich an dieser Stelle nochmals für das rege Interesse und der tatkräftigen Förderung der vorliegenden Arbeit.

Der Radioröhrenfabrik Hamburg, die zur Durchführung der Untersuchung Mittel zur Verfügung stellte, sei ebenfalls an dieser Stelle gedankt.

(Eingegangen 3. März 1929.)

Über die Dielektrizitätskonstanten einiger Metalldämpfe.

Von F. Krüger und F. Maske.

Eine Aussicht, die Dielektrizitätskonstanten von Metallen im festen oder flüssigen Zustande direkt experimentell zu bestimmen, besteht, zur Zeit wenigstens, nicht; die elektrische Leitfähigkeit der Metalle überdeckt völlig ihr dielektrisches Verhalten. Anders steht es mit den Dielektrizitätskonstanten von Metalldämpfen. Der Dampfdruck wenigstens einiger Metalle ist bei mittleren Temperaturen bis zu 500—600° groß genug und die Leitfähigkeit dieser Dämpfe klein genug, um eine hinreichend genaue Messung ihrer Dielektrizitätskonstanten zu gestatten. Bestimmt man dann die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Dichte, so wäre eine Extrapolation auf die Dielektrizitätskonstante im flüssigen und festen Zustand der Metalle möglich, wenn man dafür eine geeignete Formel besäße. Für die Dämpfe von Nichtmetallen ist diese Möglichkeit bekanntlich durch die Clausius-Mosottische Formel $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} =$ konst. gegeben, die für viele Substanzen, z. B. für Schwefelkohlenstoff, eine vorzüglich stimmende Extrapolation auf den flüssigen Zustand, bei anderen z. B. Wasser auf den festen (hier nicht auf den flüssigen) Zustand gestattet. Allein es ist bekannt und soll unten näher gezeigt werden, daß diese Formel bei Metallen völlig versagt. Es müssen daher vorerst die Dielektrizitätskonstanten der Metalle im dampfförmigen Zustande näher untersucht werden, um eventuell die Gründe für das Versagen aufzuklären und damit Anhaltspunkte für die Korrektion oder Ergänzung der genannten Formel zu gewinnen.

Als Versuchsanordnung diente die früher von dem einen von uns (F. M.) beschriebene[1]) Überlagerungsmethode zweier durch Röhrensender erzeugten hochfrequenten Schwingungen, die sich als sehr empfindlich erwiesen hatte. Die hier für Metalldämpfe innezuhaltenden Bedingungen waren bezüglich der Temperatur, daß die Dämpfe noch nicht spontan leitend waren, und bezüglich der verwandten Spannung, daß die Wechselspannung am Kondensator das Ionisierungspotential der Dämpfe nicht erreichte. Die Auswahl der Metalle war wegen ihres im allgemeinen sehr geringen Dampfdrucks sehr beschränkt.

I. Bestimmung der Dielektrizitätskonstante des Quecksilberdampfes.

Der Quecksilberdampf wurde in einem Kondensator untersucht, dessen Zuführungsdrähte in ein evakuiertes Glasgefäß von etwa 20 cm Länge und 5 cm Durchmesser eingeschmolzen waren. Das Quecksilber befand sich in einem seitlichen Ansatz (siehe Fig. 5 der zitierten Abhandlung von F. Maske). Das Kondensatorgefäß befand sich in einem elektrischen Ofen, der während der Messung konstant auf 312° C gehalten wurde. Das Ansatzgefäß mit dem flüssigen Quecksilber tauchte außerhalb des Ofens in ein Paraffinbad,

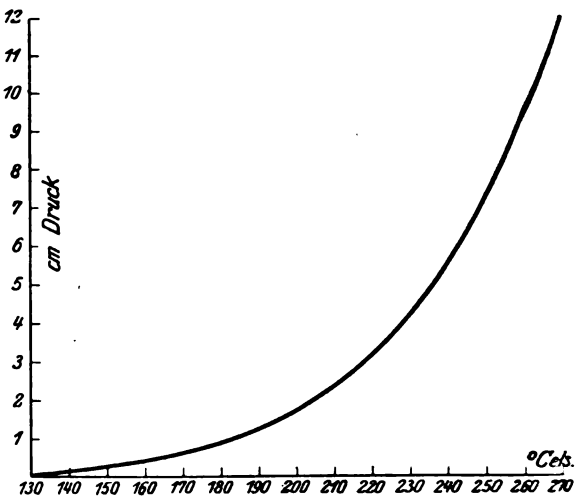


Fig. 1.

das auf verschiedene Temperaturen erhitzt werden konnte. Das ganze Gefäß war bei $^1/_{1000}$ mm Druck bei Zimmertemperatur abgeschmolzen, nachdem sorgfältig gereinigtes Quecksilber in den Ansatz gefüllt war.

1) F. Maske, Physik. Zeitschr. **28**, 533, 1927 und **30**, 197, 1929.

Digitized by Google

Der Kondensator war aus Eisenblechen hergestellt, um einen Angriff des Quecksilberdampfes auf das Metall auszuschließen.

Die Temperatur des Ansatzes mit dem Quecksilber wurde dann allmählich gesteigert und in Intervallen von etwa 5^0 jeweils die Dielektrizitätskonstante gemessen, von 130^0 aufwärts bis 264^0, so daß also die Ofentemperatur mit 312^0 immer hinreichend über der Kondensationstemperatur lag.

In Fig. 1 sind die dem Landolt-Börnstein-Roth entnommenen Dampfdrucke des Quecksilbers aufgetragen:

In Fig. 2 sind die bei den angegebenen Temperaturen gemessenen Dielektrizitätskonstanten

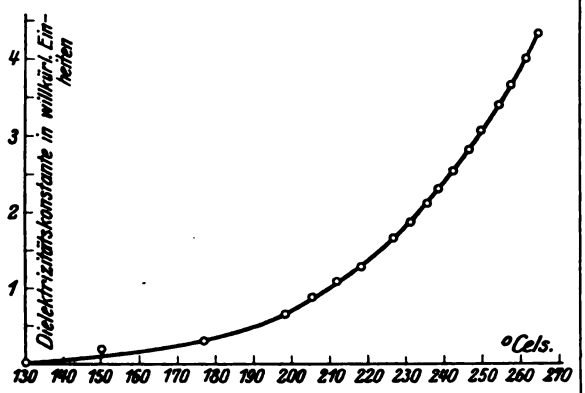


Fig. 2.

eingezeichnet, die einen der Dampfdruckkurve völlig parallelen Gang zeigen; als Ordinaten sind hier nicht die ausgewerteten Dielektrizitätskonstanten selbst, sondern die ihnen proportionalen Verschiebungen des Meßkondensators aufgetragen.

Dividiert man nun die gemessenen Dielektrizitätskonstanten durch die Dampfdrucke bei denselben Temperaturen, so erhält man eine sehr angenäherte gerade Linie, wie das Fig. 3 zeigt. Die Eichung des Meßkondensators mit Hilfe von Schwefeldioxyd, dessen Dielektrizitätskonstante nach K. Baedeker[1]) bei $18{,}8^0$ und 760 mm Druck gleich 1,00881 ist, ergab pro 1 cm Verschiebung ein $(\varepsilon - 1)$ von 0,0001615. Daraus berechnet sich für den gemessenen Druck von 10 cm Hg und 312^0 eine Dielektrizitätskonstante von $\varepsilon = 1{,}000622$. Wäre die Proportionalität mit der Dichte bis zu Atmosphärendruck zutreffend, so würde sich nach der einfachen Formel $(\varepsilon - 1) = k \cdot d$ für die Dielektrizitätskonstante des Quecksilbers bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von 312^0 ein Wert ergeben von 1,00472 und auf die Normaldichte von 0^0 C umgerechnet ein ε von 1,0101.

1) K. Baedeker, Zeitschr. f. Phys. Chem. **36**, 305, 1901.

Nun hat M. Bedeau[1]) einen viel kleineren Wert der Dielektrizitätskonstante für Quecksilber gefunden, und zwar $\varepsilon - 1 = 0{,}00074$ bei Atmosphärendruck und 400^0 C. Da der Temperatureinfluß bei den obigen Messungen wohl zu vernachlässigen ist, müßte dieser Wert mit dem eben berechneten $\varepsilon = 1{,}0047$ fast übereinstimmen. Hierzu ist folgendes zu bemerken: Bedeau arbeitet ebenfalls mit zwei Schwingungskreisen bei einer Kondensatorkapazität von 150 cm und

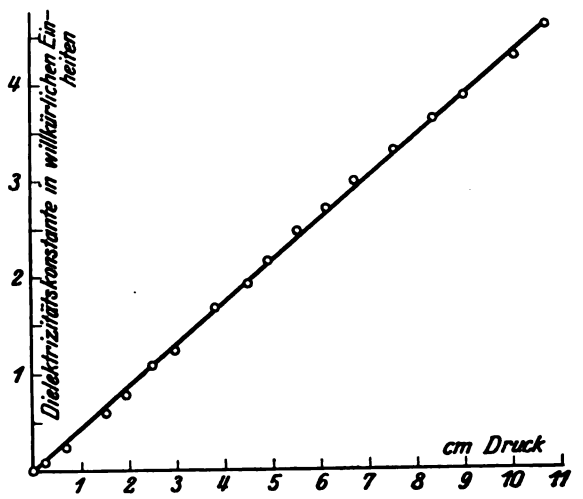


Fig. 3.

einer Wellenlänge von 1000 m. Das sind aber sehr ungünstige Verhältnisse. Um eine hohe Empfindlichkeit zu erhalten, muß man umgekehrt eine große Kapazität bei einer kleinen Wellenlänge benutzen, wie sich aus den Darlegungen in der früheren Arbeit des einen von uns (F. M.)[2]) auf Seite 534 klar ergibt. Da Bedeau für seine Anordnung eine 5 mal kleinere Kapazität als die hier verwendete, dafür aber eine 10 mal größere Wellenlänge benutzt, so beträgt die Empfindlichkeit seiner Anordnung höchstens den zehnten Teil der hier erreichten. Bedeau selbst gibt die Genauigkeit seiner Methode auf fast $^1/_{10000}$ der Kapazität an, bemerkt aber, daß die Änderung der Kapazität immer „schwach" sei. Da er für 400^0 C und Atmosphärendruck den Wert der Dielektrizitätskonstanten des Quecksilbers zu $\varepsilon = 1{,}00074$ angibt, so dürfte die Genauigkeit dieser Angabe bereits die Grenze der Empfindlichkeit seiner Anordnung überschritten haben. Das Beschicken des Kondensators mit Quecksilberdampf geschieht bei ihm durch Verdrängung von Luft, mit der der Kondensator vorher gefüllt war. Vielleicht ist hierbei die Luft nicht völlig aus dem Kondensator verdrängt, oder beim Abkühlen der

1) M. Bedeau, Compt. Rend. **175**, 147, 1922.
2) F. Maske, loc. cit.

Digitized by Google

Quecksilberdampf nicht wieder völlig kondensiert. Die Angaben über die Versuchsanordnung von Bedeau sind sehr allgemein gehalten, mögliche Fehlerquellen werden nicht diskutiert, zahlenmäßige Meßresultate bei verschiedenen Drucken oder Kurven gibt Bedeau nicht. Er schließt seine Arbeit mit den Worten: „Son (des Hg) pouvoir inducteur specifique verifie sensiblement la formule de Maxwell, qui donne $k' = 1{,}00074$" (k' = Dielektrizitätskonstante). D. h. also, nach Bedeau soll $\varepsilon = n^2$ sein.

Es kann also wohl kein Zweifel bestehen, daß der von Bedeau gemessene Wert für die Dielektrizitätskonstante des Quecksilbers sehr viel zu klein und der hier gefundene $\varepsilon = 1{,}0101$ der richtige ist.

Will man nun von diesem Wert ausgehend extrapolieren auf die Dichte 13,55 etwa des flüssigen Quecksilbers, so wird man die einfache Formel $(\varepsilon - 1) = k \cdot d$ besser ersetzen durch die Formel von Clausius-Mosotti $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$ = konst. Die Konstante berechnet sich aus dem Werte für ε von Dampf bei Atmosphärendruck zu

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d_n} = \frac{0{,}0101}{3{,}0101} \cdot 112 = 0{,}376.$$

Berechnet man nun mit dieser Konstanten die Dielektrizitätskonstante ε für die Dichte 13,55 des flüssigen Quecksilbers, so findet man

$$\varepsilon = -2{,}5,$$

also einen negativen Wert, der natürlich keinen Sinn hat. Das heißt also, die Formel versagt bei dieser Extrapolation völlig.

Das gilt auch, wie bereits Herzfeld[1]) gezeigt hat, wenn man in der Formel statt der Dielektrizitätskonstanten den Brechungsindex n für λ_∞ einsetzt; für Quecksilberdampf bei Atmosphärendruck hat man zu setzen

$$\frac{0{,}00351}{3{,}00351} \cdot 112 = 0{,}123.$$

Mit dieser Konstanten berechnet sich für die Dichte $d = 13{,}55$ $n^2 = -5{,}9$. Es ist also nicht möglich, mit Hilfe der Lorentz-Lorenz-Formel die Dielektrizitätskonstante des flüssigen und ebensowenig des festen Quecksilbers auch nur mit Annäherung zu extrapolieren. Auf die Gründe hierfür soll am Schluß der Arbeit eingegangen werden.

Hier sei nur nachdrücklich darauf hingewiesen, daß für Quecksilberdampf die einfache Maxwellsche Beziehung $\varepsilon = n^2$ nicht gilt, denn es ist, z. B. für $\lambda = 0{,}589$ $n^2 = 1{,}00373$, während $\varepsilon = 1{,}0101$ ist. Es macht sich also bei Quecksilberdampf der Einfluß einer im Ultraroten gelegenen Absorptionsbande bemerkbar. In solchen Fällen gilt bekanntlich die Ketteler-Helmholtzsche Dispersionsformel, nach der

$$n^2 = n_\infty^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_v^2} + \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_r^2} \quad \text{oder da } n_\infty^2 = \varepsilon$$

$$n^2 = \varepsilon + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_v^2} + \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_r^2}$$

Die Brechungsindizes für Quecksilberdampf sind für verschiedene Wellenlängen von C. Cuthbertson und E. P. Metcalfe[1]) gemessen, und zwar fanden sie für

λ	n
0,490 μ	1,001920
0,589 μ	1,001866
0,690 μ	1,001840

Setzt man als eine ultraviolette Eigenfrequenz die stärkste der im Ultraviolett gelegenen Linien $\lambda_v = 0{,}2537$ und für $\varepsilon = n_\infty^2$ den oben gemessenen Wert 1,0101 ein, so ergibt sich $\lambda = 0{,}9\,\mu$. Es muß also hier im Anfang des Ultrarot eine Eigenschwingung dieser Wellenlänge liegen. Da die höheren Eigenfrequenzen im Ultraviolett bei dieser Berechnung nicht berücksichtigt sind, und ferner die Werte für die Brechungsindizes des Quecksilberdampfes nicht sehr genau bestimmt sind, wird der berechnete Wert von λ nicht allzu genau sein. Immerhin wird man einen Absorptionsstreifen bei einer Wellenlänge zwischen 1 und 2 μ erwarten können. Bemerkt sei, daß L. Natanson[2]) nach einer von ihm abgeleiteten Formel einen Absorptionsstreifen bei $2{,}25\,\mu$ berechnet. Messungen über das Absorptionsspektrum des Quecksilberdampfes im ultraroten Gebiete liegen noch nicht vor.

II. Bestimmung der Dielektrizitätskonstante des Kaliumdampfes.

Außer Quecksilber erschienen zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten ihrer Dämpfe noch die Alkalimetalle geeignet, da sie einen hinreichend hohen Dampfdruck besitzen. Dies gilt in erster Linie für Kalium, das bei 500° einen Dampfdruck von etwa 1 cm Quecksilber hat, während der Dampfdruck des Natriums für eine Messung bei dieser Temperatur noch nicht ausreicht. Höhere Temperaturen anzuwenden, verbietet sich einmal, weil bei höherer Temperatur

1) K. F. Herzfeld, Phys. Rev. **29**, 701, 1927.

1) C. Cuthbertson u. E. P. Metcalfe, Phil. Trans. (A) **207**, 135, 1906 und Proc. Roy. Soc. (A) **80**, 414, 1908.

2) L. Natanson, Extrait du Bulletin de l'Academie des sciences de Cracovie 1907.

Digitized by Google

das Glas bereits weich wird (aus diesem Grunde wurde das besonders hochschmelzende Molybdänglas verwendet) und zweitens, weil die metallischen Teile, besonders des Kondensators, bei der Temperatur der beginnenden Glut Elektronen bzw. Ionen zu emittieren beginnen, und die dadurch herbeigeführte Leitfähigkeit eine Messung der Dielektrizitätskonstanten unmöglich macht. Die Alkalimetalle mit höherem Atomgewicht, wie Rubidium und Caesium haben zwar höhere Dampfdrucke als das Kalium; in ihren Dämpfen entsteht jedoch bereits bei 500° C, sei es durch die Dissoziation des Dampfes selbst, oder indirekt infolge einer geringen Kondensation auf den Kondensatorplatten und einer dadurch bedingten stark erhöhten Elektronenemission eine Leitfähigkeit, die alle Messungen unmöglich macht. Im nächsten Abschnitt soll über entsprechende Versuche an Rubidium ausführlich berichtet werden.

Es wurde also zunächst die Dielektrizitätskonstante des Kaliumdampfes gemessen.

Eine erste Schwierigkeit zeigte sich darin, daß das Molybdänglas, aus dem das Kondensatorgefäß bestand, bei 500° bereits soweit elektrolytisch leitend wurde, daß die dadurch bedingten Energieverluste die Schwingungen aussetzen ließen. Durch eine stärkere Rückkoppelung ließen sich diese Energieverluste kompensieren und die Schwingungen setzten wieder ein. Da die Änderung der Leitfähigkeit des Glases, die einen Nebenschluß zum Kondensator bildet, eine Änderung der Frequenz der Schwingungen herbeiführt, mußte streng auf Konstanz der Ofentemperatur und damit der Leitfähigkeit geachtet werden.

Es zeigte sich ferner, daß die Verwendung eines Eisenkondensators im Kaliumdampf dadurch zu Schwierigkeiten führt, daß das Kalium eine auf dem Eisen stets vorhandene Oxydschicht zum Abblättern bringt und so Veranlassung zu Kapazitätsänderungen und zu Kurzschluß gibt. Es wurde daher als Kondensatormaterial Nickel gewählt, das sich durchaus bewährte.

Besondere Schwierigkeiten brachte die Isolation der Kondensatorplatten mit sich: Glimmer wurde im Kaliumdampf zersetzt und leitend gemacht, desgleichen waren Porzellan und Kalkspat ungeeignet. Vorzüglich bewährten sich als Isolationsmaterial Diamanten[1]) von etwa 1 mm Dicke.

Das Kalium wurde durch wiederholte Vakuumdestillation in einem Verbrennungsrohre gereinigt, das an dem einen Ende zu einer dünnwandigen Ampulle ausgezogen war. Nachdem das Kalium in diese Ampulle hineindestilliert war, wurde die Ampulle unter Vakuum abgeschmolzen. Sie wurde darauf in das Ansatzrohr des Kondensatorgefäßes hineingebracht, ihre Spitze abgebrochen und dann evakuiert. Das Kondensatorgefäß war zur Vermeidung der Oxydation der Metalle vor dem Evakuieren mit Wasserstoff gefüllt worden. Durch einen elektrischen Ofen wurde das Gefäß während der Messung konstant auf 500° gehalten. Der Ansatz mit dem Kalium wurde durch einen besonderen kleinen elektrischen Ofen geheizt, seine Temperatur durch ein auf der Außenwand des Ansatzrohres aufliegendes Thermoelement gemessen. Die Temperatur des Ansatzrohres wurde nur langsam erhöht und vor jeder Messung solange konstant gehalten bis der entsprechende Druck des Kaliumdampfes im ganzen Kondensatorgefäß sich eingestellt hatte. Die Messungen wurden bei einer Temperatur des Ansatzrohres zwischen 280° und 480° vorgenommen, der Drucke des Kaliums zwischen 0,3 mm und etwa 10 mm Quecksilber entsprachen. Die Übereinstimmung der einzelnen Meßresultate ist nicht so gut wie bei Quecksilber, da einerseits der Dampfdruck erheblich geringer war und ferner unvermeidliche minimale Schwankungen der Ofentemperatur und damit der Leitfähigkeit des Glases des Kondensatorgefäßes kleine Änderungen der Frequenz mit sich brachten und kleine Schwankungen der Kapazität vortäuschten. Es ließ sich jedoch aus drei Meßreihen mit hinreichender Sicherheit eine Mittelwertskurve ableiten. Die so bei verschiedenen Temperaturen des Ansatzgefäßes, also verschiedenen Dampfdichten bei 500° gemessenen Dielektrizitätskonstanten des Kaliumdampfes wurden dann genau wie bei Quecksilber auf die jeder Temperatur entsprechenden Drucke umgerechnet. Dabei ergab sich ebenso wie beim Quecksilber eine Proportionalität der Dielektrizitätskonstanten mit dem Druck, die in der umstehenden Fig. 4 als gerade Linie erscheint; in ihr sind als Abszisse die Drucke als Ordinate die Dielektrizitätskonstanten in willkürlichen Einheiten dargestellt.

Der Eichfaktor des Nickelkondensators (Änderung der Dielektrizitätskonstanten bei einer Verschiebung um 1 cm) ergab sich durch Eichung mit Schwefeldioxyd zu 0,000115 pro Zentimeter. Daraus berechnet sich die Dielektrizitätskonstante des Kaliumdampfes bei der höchsten gemessenen Dichte bei 1 cm Quecksilberdruck und bei 500°

$$(\varepsilon - 1)^{500}_{d_1} = 8 \cdot 0{,}000115 = 0{,}000920 .$$

Wäre es gestattet, diese Proportionalität als gültig zu betrachten bis zum Atmosphärendruck, so würde sich für Kaliumdampf bei Atmosphären-

1) Für die liebenswürdige Überlassung dieser Diamanten sei Herrn Dr. K. Mey, Direktor bei der Osram-Gesellschaft A.-G. in Berlin, unser verbindlichster Dank ausgesprochen.

Digitized by Google

druck und 0° C ergeben

$$(\varepsilon - 1)_{d_n}^{500} = 0{,}000920 \cdot 76 \cdot \frac{773}{273}$$
$$= 0{,}19 \pm 0{,}04 .$$

Die Dielektrizitätskonstante ist also wesentlich höher als die des Quecksilbers und auch größer als die des Wasserdampfes.

Die Konstante der Clausius-Mosottischen Gleichung ergibt sich zu

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} = 33{,}7 .$$

Berechnet man mit Hilfe dieser Konstanten die Dielektrizitätskonstante für festes Kalium mit

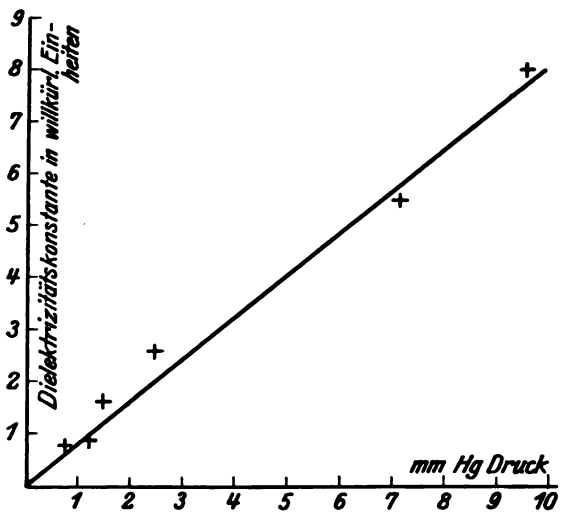


Fig. 4.

der Dichte 0,87, so ergibt sich $\varepsilon = -2{,}1$, also auch hier ein negativer Wert.

Die Dispersion des Kaliumdampfes wurde im sichtbaren Gebiet von P. V. Bewan[1]) untersucht. Er fand das merkwürdige Resultat, daß für kleinere Wellenlängen bis $\lambda = 0{,}77\,\mu$ der Brechungsindex kleiner als 1 ist, darüber hinaus größer als 1 ist. Zahlenmäßige Werte für die Brechungsindizes hat Bewan nicht angegeben. Dagegen hat Ebert[2]) den Brechungsindex des Kaliumdampfes für rotes Licht bestimmt zu $n = 1{,}00176$. Daraus folgt $n^2 = 1{,}00252$, ein Wert, der sich von der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon = 1{,}19$ sehr stark unterscheidet. Dies bedeutet also, daß auch bei Kaliumdampf im Ultraroten ein oder mehrere Absorptionsstreifen vorhanden sein müssen. Messungen darüber liegen bisher nicht vor.

1) P. V. Bewan, Proc. Roy. Soc. (A) **84**, 209, 1911.
2) K. Ebert, Boltzmann-Festschrift S. 448, 1904.

Wie bereits oben erwähnt, zeigt der Kaliumdampf bei der Kondensatortemperatur von 500° C oder 773 K eine nicht unerhebliche Leitfähigkeit. Daß diese weder von einem Versagen der Diamantenisolatoren noch von einer elektrolytischen Leitfähigkeit des Glases herrührt, geht daraus hervor, daß bei Verminderung der Dichte des Kaliumdampfes im Kondensator durch Abkühlen des

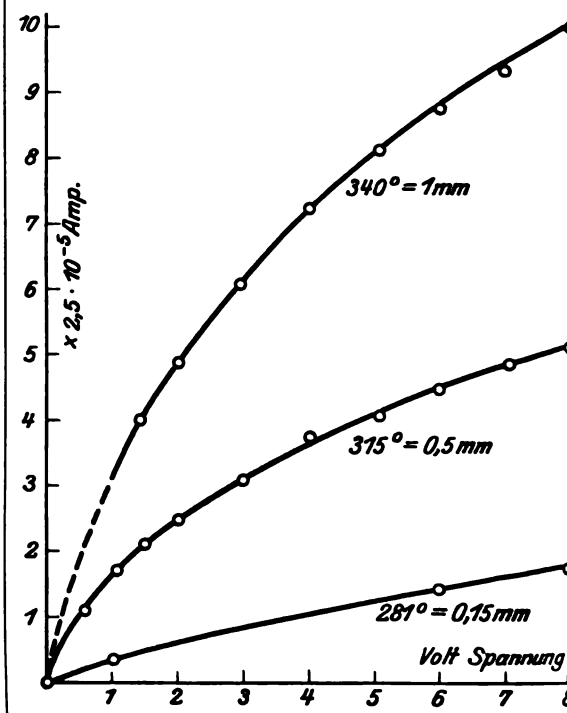


Fig. 5.

Ansatzrohres die Leitfähigkeit völlig wieder zurückging. Nur der geringe Bruchteil der Leitfähigkeit des Glases blieb übrig. Um die Leitfähigkeit des Dampfes zu untersuchen, wurden die Ströme zwischen den Kondensatorplatten beim Anlegen einer Spannung bis zu 8 Volt bei verschiedenen Dampfdrucken gemessen. Die obenstehende Fig. 5 gibt die gemessenen Stromstärken als Funktion der Spannung wieder; der geringe Betrag der elektrolytischen Leitfähigkeit des Glases, der auch ohne Kaliumdampf im Kondensator gemessen wurde, ist bereits subtrahiert. Es scheint, daß die Kurven mit Zunahme der Spannung sich der Sättigung nähern. Die hier gemessenen Endwerte bis 8 Volt sind, wie aus der Fig. 5 hervorgeht, dem Drucke nahezu proportional.

Der Dissoziationsgrad des Kaliumdampfes errechnet sich nach J. Eggert[1]), wenn man die

1) J. Eggert, Physik. Zeitschr. **20**, 570, 1919 und Lehrbuch der Physikal. Chemie, Leipzig 1926, S. 295.

Digitized by Google

Dissoziationswärme für die Abtrennung eines Elektrons $U_0 = 99{,}5$ kgcal setzt, für einen Druck von einem Tausendstel Atmosphäre zu etwa $= 10^{-12}$. Da das Gesamtvolumen zwischen den Kondensatorplatten etwa 20 cm³ beträgt, so würde bei einer Spannung von 8 Volt nur ein Strom von etwa 10^{-16} Amperes sich ergeben, während bei dieser Spannung ein Strom von etwa $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Ampere gemessen wurde. Der Strom kann also nicht durch die Dissoziation des Kaliumdampfes bedingt sein, sondern muß durch die infolge der Anwesenheit des Kaliumdampfes stark erhöhten Elektronenemissionen der Kondensatorplatten herbeigeführt sein.

III. Versuch der Messung der Dielektrizitätskonstante des Rubidiumdampfes.

Der Meßkondensator wurde auch hier konstant auf 500° C gehalten, der Ansatz mit Rubidium beschickt. Aber schon bei einem Druck von 0,1 mm Quecksilber ergab sich eine so starke Änderung der Schwebungsfrequenz, daß sie unmöglich der Größe der Dielektrizitätskonstante des Rubidiumdampfes zuzuschreiben war. Bei einer Temperatur von 280° im Ansatzgefäß, entsprechend einem Rubidiumdampfdruck von 0,6 mm ergab sich eine Kondensatorverschiebung von 5 cm. Ihr würde eine Dielektrizitätskonstante des Rubidiumdampfes bei einer Temperatur von 500° C von $\varepsilon - 1 = 0{,}0056$ entsprechen. Bei Annahme der Proportionalität mit dem Drucke und Umrechnung auf 0° C würde sich die Dielektrizitätskonstante bei Normaldruck zu

$$\varepsilon = 203$$

ergeben. Dieser Wert erscheint als äußerst unwahrscheinlich groß und ist sicher entstellt durch die sehr beträchtliche Leitfähigkeit des Rubidiumdampfes, der bei Erhöhung des Druckes über 1 mm zum Erlöschen der Schwingungen führte. Eine Messung zeigte, daß die Leitfähigkeit des Rubidiumdampfes etwa zehnmal so groß wie die des Kaliums war.

Durch eine erhöhte Anodenspannung konnte zwar ein Einsetzen der Schwingungen wieder erzielt werden, aber bei einer geringen Steigerung des Dampfdruckes setzten die Schwingungen wieder aus. Eine Verminderung der Kondensatortemperatur auf 440° C ergab auch keine Besserung der Bedingungen. Die Leitfähigkeit des Rubidiumdampfes ist also doch zu groß, um eine hinreichend sichere Bestimmung der Dielektrizitätskonstante zu ermöglichen.

IV. Theoretische Betrachtungen.

Anhaltspunkte für die Änderungen, welche mit dem Metallatom bei dem Übergang in den flüssigen oder festen Aggregatzustand vor sich gehen und die Ungültigkeit der Clausius-Mosottischen Formel bedingen, wird man gewinnen können, wenn man Ansätze solcher gegenseitigen Beeinflussung der Metallatome schon bei höheren Dichten im dampfförmigen Zustand beobachten könnte. Bei den kleinen Dichten der Dämpfe, welche bei den eben geschilderten Messungen erreicht wurden (bei Quecksilberdampf 10 cm Druck, bei Kaliumdampf 1 cm Druck) haben sich solche noch nicht ergeben, bei ihnen war sogar einfach die um eins verminderte Dielektrizitätskonstante dem Druck direkt proportional. Man wird daher zu wesentlich höheren Drucken übergehen müssen. Das erscheint wenigstens bei Quecksilberdampf möglich, wenn man ihn bei dem zu 500° C zugehörigen Dampfdruck von 5 Atmosphären untersucht. Das soll in einer folgenden Arbeit untersucht werden.

In welcher Richtung solche Abweichungen vom normalen Verhalten der Dielektrizitätskonstanten mit zunehmender Dichte zu erwarten sind, darüber läßt sich theoretisch immerhin schon folgendes aussagen. Die Annäherung der Metallatome bei zunehmender Dichte wird eine Lockerung der für die dielektrische Polarisation maßgebenden Elektronen herbeiführen und dann natürlich eine Änderung ihrer Schwingungsfrequenz und eine Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante pro Atom. Das hat auch K. F. Herzfeld[1]) dargelegt und eine Berechnung dieser Änderung der Schwingungsfrequenz angedeutet. Nach seiner Näherungsformel würde die Kraft, die das Elektron an das Atom bindet, gleich Null, die Schwingungsfrequenz ebenfalls gleich Null und also das Elektron abdissoziiert werden, wenn $1 = \frac{Rd}{M}$ wird, wo R die Molekularrefraktion und M das Molekulargewicht bedeutet. Mit dem Freiwerden der Elektronen würde das Eintreten der für den metallischen Zustand charakteristischen Leitfähigkeit gegeben sein. In dieser einfachen Form, die wohl den metallischen Charakter eines Elementes vorauszusagen gestattet, ist jedoch die Herzfeldsche Arbeit zur Berechnung der Dielektrizitätskonstante der Metalle im flüssigen oder festen Zustand nicht ausreichend, da nach ihr ja bei jenem Grenzfalle alle Elektronen abdissoziiert würden, was schon deshalb nicht sein kann, weil hierbei doch offenbar auch die Temperatur eine Rolle spielt. Erst Messungen der Dielektrizitätskonstanten der Metalldämpfe bei hinreichend hohen Dichten dürften genügende Anhaltspunkte zur Aufstellung einer Theorie ergeben, welche eine Extrapolation

1) K. F. Herzfeld, Phys. Rev. **29**, 701, 1927.

Digitized by Google

der Dielektrizitätskonstanten der Metalldämpfe auf den flüssigen und festen Zustand gestattet.

Zusammenfassung.

Es wurden die Dielektrizitätskonstanten des Quecksilber- und des Kaliumdampfes bei 312° bzw. 500° C und einem Druck bis zu 10 cm bzw. 1 cm Quecksilber gemessen. Die um eins verminderten Dielektrizitätskonstanten waren bei diesen Drucken den Dichten proportional. Die Maxwellsche Gleichung $\varepsilon = n^2$ ergab sich als nicht erfüllt, vielmehr war in beiden Fällen ε größer als n^2, woraus für beide Metalle wenigstens auf einen Absorptionsstreifen im Ultrarot zu schließen ist, dessen Wellenlänge sich für Quecksilberdampf zu etwa $1-2\,\mu$ berechnet. Eine Extrapolation der Dielektrizitätskonstanten der Metalldämpfe mit Hilfe der Clausius-Mosottischen Formel auf den flüssigen bzw. festen Aggregatzustand der Metalle war nicht möglich, da sich nach ihr eine negative Dielektrizitätskonstante berechnet. Es werden die Gründe hierfür angedeutet.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 4. April 1929.)

Beitrag zu R. Suhrmann, Wasserstoff-Ionen als Ursache für das Auftreten der lichtelektrischen spektralen Selektivität des Kaliums.

Von R. Fleischer.

Vor kurzem veröffentlichte R. Suhrmann zwei Arbeiten[1] [2]), aus denen er schließt, daß die hohe lichtelektrische Empfindlichkeit des Kaliums im sichtbaren Gebiet des Spektrums auf H^+-Ionen zurückgeführt werden muß. Molekularer Wasserstoff übt danach keinen Einfluß auf die lichtelektrische Elektronenemission des Kaliums aus.

Es sollen im folgenden einige Beobachtungen mitgeteilt werden, die nach meiner Überzeugung manchem Forscher, der lichtelektrische K-Zellen herstellt, bekannt sind. So bedeutungslos diese Beobachtungen an und für sich zu sein scheinen, können sie aber doch dazu beitragen, einesteils den Schluß Suhrmanns aus seinen Arbeiten zu stützen; auf der anderen Seite hingegen geben sie Anlaß, eine Erscheinung bei der Deutung der Suhrmannschen Versuche zu berücksichtigen, die die Folgerung H^+-Ionen allein als Ursache der hohen Empfindlichkeit des Kaliums anzusprechen, nicht mehr eindeutig zuläßt. Zumindest müssen noch weitere Untersuchungen Klarheit schaffen.

Bei der Sensibilisierung lichtelektrischer Alkalizellen mit Hilfe von Glimmentladung, wie sie erstmalig von Elster und Geitel[1]) beschrieben wurde, ist anzunehmen, daß Kalium in Dampfform (der Dampfdruck bei Zimmertemperatur reicht nicht aus) während des Sensibilisierungsvorganges in der Zelle vorhanden sein muß. Das zeigen folgende zwei Beobachtungen:

1. In einer Kaliumzelle herrsche ein Gasdruck von 0,1 mm Hg-Säule oder mehr. Das Kalium sei in dieser als so dünne Schicht auf der Glaswand niedergeschlagen, daß das Licht gerade nicht mehr hindurchgehen kann. Sensibilisiert man eine derartige Zelle, so ist die Kaliumschicht auf der Glaswand nach dem Durchgang der Glimmentladung stark durchlöchert. Das Kalium ist stellenweise zerstäubt worden. Es vereint sich, losgelöst von der Schicht, mit dem Wasserstoff, der in der Zelle vorhanden ist, und schlägt sich wieder als farbige Schicht nieder. Es ist hier eine dünnschichtige Zelle als Beispiel gewählt worden, weil an dieser die durchlöcherte Kaliumschicht sichtbar wird. Die Zerstäubung tritt bei Verwendung von Wechselspannung ebensogut wie bei Verwendung von Gleichspannung (Kalium als Kathode) ein, und ist auf Zellen verschiedener Schichtdicken zu verallgemeinern.

2. In der Beschreibung der Sensibilisierung von Alkalizellen durch Elster und Geitel[2]) tritt die Färbung der Kaliumoberfläche und die Erhöhung der lichtelektrischen Empfindlichkeit gleichzeitig mit der Glimmentladung auf. Der Verf. konnte feststellen, daß die Gleichzeitigkeit der Glimmentladung einerseits mit der Färbung der Kaliumfläche und Erhöhung der lichtelektrischen Empfindlichkeit andererseits vom Gasdruck abhängig ist, der in der Zelle vorhanden ist. Die Gleichzeitigkeit tritt nicht auf, sobald der Druck in der Zelle geringer oder so gering ist, daß die Glimmentladung neben den farbigen Schichten stellenweise grüne Fluoreszenz zeigt (etwa 0,01 mm Hg-Säule). Diese Druckangabe kann nur als ungefährer Wert Geltung haben, da er in der kleinen Zelle nicht anders als durch die Glimmentladungsform bestimmt werden konnte. Auch die Färbung der K-Oberfläche beim Durchgang der Glimmentladung tritt nicht ein. Verdampft man aber kurze Zeit, nachdem die Entladung durch die Zelle gegangen ist, ohne die Erhöhung der Empfindlichkeit erreicht zu haben, an geeigneter Stelle in der Zelle ein kleines

1) R. Suhrmann, Physik. Zeitschr. **29**, 811, 1928.

2) R. Suhrmann u. H. Theissing, Zeitschr. f. Phys. **52**, 453, 1928.

1) I. Elster u. H. Geitel, Physik. Zeitschr. **11** 257, 1910.

2) I. Elster u. H. Geitel, l. c.

Digitized by Google

Tröpfchen Kalium, so verfärbt sich augenblicklich die Oberfläche und die lichtelektrische Empfindlichkeit steigt.

In folgender Tabelle seien für diesen Fall einige Beispiele angeführt. Nach der Glimmentladung tritt zuerst eine Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit ein, die möglicherweise auf Zerstörung der Oberflächenschicht zurückzuführen ist.

Es sind eingetragen die Empfindlichkeiten verschiedener *K*-Zellen vor der Glimmentladung, nach der Glimmentladung und nach nochmaligem Aufdestillieren einer kleinen Kaliummenge.

Ein Skalenteil bedeutet 4×10^{-10} Amp.

Die Zellen wurden mit einer Glühlampe von 50 Kerzen Lichtstärke belichtet. Die Entfernung zwischen Lichtquelle und Kaliumelektrode betrug 50 cm.

Als beschleunigende Spannung zwischen Netz und Kaliumelektrode dienen 100 Volt.

Der Durchgang der Glimmentladung dauert nur einige Sekunden.

Zelle	Lichtelektrischer Strom			Druck
	Vor der Glimmentladung	Nach der Glimmentladung	Nach nochmaliger Aufdest.	
c	103 Skt.	96 Skt.	129 Skt.	0,01
d	21 „	4 „	70 „	0,01
g	30 „	1 „	170 „	0,01

Verfärbung und Empfindlichkeitssteigerung sind gleichzeitig, fallen aber im Gegensatz zu 1. zeitlich nicht mit der Glimmentladung zusammen. Während der Verfärbung befindet sich auch hier Kalium in Dampfform in der Zelle. Das Kalium hat als Dampf Gelegenheit, sich mit dem Wasserstoff zu vereinigen. Die Frage, ob dies H^+-Ionen sein müssen, oder ob es auch molekularer Wasserstoff sein kann, bleibt in beiden Fällen unentschieden.

Eine dritte Methode, die Empfindlichkeit der *K*-Zellen ohne Anwendung der Glimmentladung zu steigern, zeigt deutlich, daß bei der Sensibilisierung das Vorhandensein dampfförmigen Kaliums wesentlich ist. Wird in eine Kaliumzelle bei einem Wasserstoffdruck von 0,5—1 mm *Hg*-Säule nochmals Kalium destilliert, so ist eine Empfindlichkeitssteigerung um etwa 25 Proz. der Anfangsempfindlichkeit zu erreichen. Dabei ist zu beachten, daß die Anfangsempfindlichkeit nicht sehr hoch sein darf. Vergleicht man die Steigerungen der Empfindlichkeit mit und ohne Glimmentladung untereinander, so zeigt sich, daß letztere wesentlich kleiner ist. Weiter ist zu beachten, daß auch mit Hilfe der Glimmentladung eine Steigerung der Empfindlichkeit über einen Höchstwert nicht erreicht wird.

Diese drei Methoden, die Empfindlichkeit lichtelektrischer *K*-Zellen zu erhöhen, haben gemeinsam, daß sich dampfförmiges Kalium mit Wasserstoff vereinigen und auf der Kaliumelektrode niederschlagen kann. Die so entstandene Schicht bedingt die größere Empfindlichkeit. Dabei ist nicht entschieden[1]), ob der Kaliumdampf sich mit neutralem Wasserstoff oder mit H^+-Ionen vereint. Dies bleibt weiteren Untersuchungen zur Entscheidung vorbehalten. Der größere Wert ist hier auf das Vorhandensein von dampfförmigem Kalium während des Sensibilisierungsprozesses gelegt.

Durch diese Tatsache verliert aber die oben angeführte Arbeit[2]) ihre Eindeutigkeit, da durch das Auftreffen der mit bis zu 300 Volt beschleunigten H^+-Ionen auf die Kaliumelektrode Kalium zerstäubt wird. Auch bei diesen Versuchen ist Kalium in Dampfform vorhanden.

Die Annahme Suhrmanns[3]) aus seinen Untersuchungen an auf Platinmohr niedergeschlagenen monoatomaren Kaliumschichten, daß molekularer Wasserstoff nicht als Ursache der Steigerung der lichtelektrischen Empfindlichkeit des Kaliums anzusehen ist, kann bei näherer Betrachtung der vorgelegten Meßergebnisse nicht als sicher bezeichnet werden. Die Kurven der Figuren 5 und 6 der zitierten Arbeit zeigen, daß die Änderung der Empfindlichkeit einer solchen Schicht nach Durchgang einer Glimmentladung etwa ebenso groß ist wie die Änderung der Empfindlichkeit der Schicht innerhalb 24 Stunden. Die Änderung beträgt in beiden Fällen 20 bis 30 Proz. des Anfangswertes je nach der aufgestrahlten Frequenz. Weiterhin tritt nach der Glimmentladung keine merkbare Verschiebung der lichtelektrischen langwelligen Grenze ein, die erwartet werden muß. (Vgl. die gleiche Arbeit, Fig. 3.) Die Abnahme der Empfindlichkeit der monoatomaren Kaliumschicht auf Platinmohr nach 24 Stunden kann damit erklärt werden, daß das niedergeschlagene Kalium sich mit der Zeit wieder von der Unterlage entfernt. Eine Tatsache, die an dünnen auf Glas niedergeschlagenen Kaliumschichten leicht festzustellen ist. Ebenso kann die starke Empfindlichkeitsabnahme nach Beladung mit Wasserstoff auf Entfernung eines Teiles des auf das Platinmohr niedergeschlagenen Kaliums infolge des Einlassens und Abpumpens des Wasserstoffes zurückgeführt werden. Auf diese Weise findet auch die Eigentümlichkeit eine Deutung, daß nach Aufbringen einer weiteren

1) Selbst bei der dritten Methode möchte ich das Vorhandensein von H^+-Ionen als möglich betrachten.

2) R. Suhrmann, Physik. Zeitschr. **29**, 811, 1928.

3) R. Suhrmann u. H. Theissing, Zeitschr. f. Phys. **52**, 453, 1928.

Digitized by Google

Kaliumschicht wieder die ursprüngliche Empfindlichkeit erreicht wird.

Zusammenfassung.

Es wird an Hand von Sensibilisierungsmethoden lichtelektrischer K-Zellen gezeigt, daß dampfförmiges Kalium (der Dampfdruck des Kaliums bei Zimmertemperatur reicht nicht aus) bei der Steigerung der lichtelektrischen Empfindlichkeit eine wesentliche Rolle spielt. In diesem Zustande vereinigt sich das Kalium mit dem vorhandenen Wasserstoff. Ob dies H^+-Ionen sein müssen oder auch neutraler Wasserstoff sein kann, bleibt unentschieden.

Dresden, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, am 2. März 1929.

(Eingegangen am 21. März 1929.)

Über den photoelektrischen Effekt des Aluminiums und seiner Amalgame. I.

Von A. Smits und H. Gerding.

Inhalt.

In Zusammenhang mit den Resultaten früherer Messungen des elektromotorischen Verhaltens von Aluminium und seinen Amalgamen wurde erwartet, daß das Studium des photoelektrischen Effektes, welches hier einwandsfrei auszuführen war, wichtige Ergebnisse liefern würde.

Die erhaltenen Resultate haben in der Tat diese Vermutung bestätigt. — Amalgame mit sehr geringen Mengen Quecksilber gaben einen photoelektrischen Effekt 4—5mal stärker als reines Aluminium, ein Verhalten, welches auf eine Änderung des inneren Zustandes des Aluminiums hinweist.

Es wird gezeigt, daß dieses in Übereinstimmung mit der Theorie der Allotropie ist, so daß das gefundene Verhalten eine wichtige Stütze für diese Theorie bildet.

1. Unsere Potentialmessungen von reinem Aluminium und seinen Amalgamen[1]) in einer vollkommen konstant gewordenen Aluminium-Azetylazetonat-Lösung zeigten, daß das negative Potential der Aluminium-Quecksilberlegierungen bei steigender Quecksilbermenge anfangs außerordentlich stark ansteigt.

Während für das Potential des reinen passiven Aluminiums bezüglich der $1 = n$ Kalomel-Elektrode — 0,74 V. gefunden wurde, war das Potential bei den Mischkristallen mit 0,35 Atm. Proz. Hg bis zu — 1,465 V. angestiegen. Bei Quecksilberkonzentrationen oberhalb 0,35 Atm. Proz. Hg sank das Potential wieder und von 0,78 bis zu 99,97 Atm. Proz. Hg war das Potential konstant — 1,390 V.

Durch Extrapolation der E, x-Kurve für die Mischungen von 0,35 Atm. Proz. bis zu 0,78 Atm. Proz. Hg wurde als wahrscheinlichster Wert für das reine aktive Aluminium das Potential — 1,520 V. gefunden. Die Potentialdifferenz zwischen dem gewöhnlichen reinen, passiven Aluminium und dem reinen aktiven Aluminium würde also etwa 780 m V. betragen. Bemerkenswert ist es weiter, daß, wie wir fanden, Aluminium in einer stark alkalischen Lösung ebenfalls ein stark negatives Potential zeigt.

Über das Wesen der Passivität, welche bei verschiedenen Metallen auftritt, herrschen immer noch große Meinungsverschiedenheiten. Einerseits wird angenommen, daß durch chemische Einwirkung wie z. B. durch Einwirkung von Salpetersäure gewisser Konzentration auf Eisen und bei anodischer Polarisation ein Oxydhäutchen gebildet wird, welches die Ursache der Passivität sein würde[1]). Andererseits wird die Passivität einer Änderung des inneren Zustandes des Metalles in der Oberflächenschicht zugeschrieben[2]). Eine Entscheidung zwischen diesen Theorien wird bei Eisen sehr erschwert, weil es z. B. nicht möglich ist, passives und aktives Eisen in scharf definiertem Zustand ohne Gasbeladung usw. auf physikalischem Wege genau zu untersuchen.

Zwar hat H. Stanley Allen[3]) versucht, die Entscheidung durch das Studium des photoelektrischen Effektes bei aktivem Eisen (durch kathodische Polarisation erhalten) und bei passivem Eisen (durch anodische Polarisation erhalten) herbeizuführen, aber die Schlüsse waren nicht einwandsfrei.

Es stellte sich zwar heraus, daß aktives Eisen einen stärkeren Elektronenstrom liefert als das passive Eisen, aber wir haben es hier zu gleicher Zeit mit einer Nebenerscheinung zu tun, welche die Interpretation der Resultate erschwert. — Es wurde nämlich nicht nur bei den photoelektrischen Messungen, sondern auch bei den Messungen der thermischen Elektronenemission[4])

1) Zeitschr. f. Elektrochem. **30**, 423, 1924; **31**, 304, 1925.

1) Z. B. U. R. Evans, Journ. Chem. Soc. London 1020, 1927; 92, 1929.

2) Smits, vergl. Kon. Akad. v. Wet. **22**, 642, 1913, „Die Theorie der Allotropie", S. 140 usw.; Gerding u. Karssen, Zeitschr. f. Elektrochem. **31**, 135, 1925; W. J. Müller, Zeitschr. f. Elektrochem. **34**, 571, 1928.

3) H. St. Allen, Proc. Roy. Soc. London **88**, 70, 1913.

4) H. St. Allen, Photo-electricity 1925; B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen 1928. O. W. Richardson, The Emission of Electricity from hot bodies 1921.

Digitized by Google

gefunden, daß absorbierte Gase einen großen Einfluß auf den Elektronenstrom ausüben. — So verursacht z. B. Wasserstoff bei Metallen eine starke Zunahme der thermischen Emission (Richardson, S. 117 usw., Gudden, S. 58), während Sauerstoff im allgemeinen eine Abnahme der photoelektrischen Emission bei Metallen verursacht.

Bei kathodischer resp. anodischer Polarisation, wobei sich an der Eisenoberfläche Wasserstoff resp. Sauerstoff entwickelt, kann man also schon ausschließlich auf Grund dieses Umstandes eine starke Differenz in der photoelektrischen Emission dieser zwei so erhaltenen Oberflächen erwarten.

Nun würde man zwar durch langes starkes Erhitzen im Vakuum die Gase teilweise austreiben können, aber dann würde das passive Eisen aktiv werden. Die photoelektrischen Messungen von C. Becker und H. Hilberg[1]) an Chrom und Eisen, konnten aus denselben Gründen keine zuverlässige Entscheidung geben, wie diese Autoren auch selbst bemerken.

Wir können also sagen, daß es beim Eisen vorläufig unmöglich scheint, dem physikalischen Unterschied zwischen dem aktiven und passiven Zustand näher zu treten.

Ganz anders liegt die Sache glücklicherweise bei Aluminium, und dieses ist offenbar das einzige Metall, das sich zum näheren Studium so außerordentlich günstig verhält. Das gewöhnliche passive Aluminium ist nämlich sehr gut in diesem Zustand aufrecht zu erhalten und eignet sich daher vorzüglich für ein physikalisches Studium.

Für das aktive Aluminium, durch Auflösen geringerer Quantitäten Quecksilber erhalten, gilt dasselbe. — Man kann das aktive Aluminium erhalten dadurch, daß man Aluminium und Quecksilber bei höheren Temperaturen im Hochvakuum miteinander in Berührung zu einer homogenen Flüssigkeit schmilzt.

Ein solches Amalgam hat dieselben elektrochemischen Eigenschaften wie ein Amalgam, welches auf die gebräuchlichere Weise, nämlich durch Eintauchen von mittels Salzsäure geätztem Aluminium in eine Lösung von Sublimat erhalten wird. Die bei höheren Temperaturen erhaltenen Amalgame haben aber den Vorteil, daß wegen der besser definierten Oberflächen die Potentialwerte gut reproduzierbar sind. Die auf diese Weise bereiteten Amalgame eignen sich vorzüglich zum Studium des photoelektrischen Effektes, da sie nicht mit Lösungen in Berührung gekommen sind und deshalb sehr wenig Gas enthalten. Außerdem sind, sowohl das Aluminium als die Amalgame, im Hochvakuum ausgeglüht. Wichtig ist auch, das ein Amalgam mit z. B. 0,26 Atm. Proz. *Hg* denselben Gasgehalt besitzen wird, als das reine Aluminium, da nicht anzunehmen ist, daß die sehr geringen Quantitäten Quecksilber einen merkbaren Unterschied in dem Gasgehalt des Aluminiums verursachen könnten.

Es ist daher einleuchtend, daß man bei dem Studium des photoelektrischen Effektes in dem Fall von Aluminium nicht die Schwierigkeiten zu fürchten hat, welche bei Eisen unüberwindlich waren. — Und es schien also sehr wahrscheinlich, daß es möglich sein würde, festzustellen, ob der Zustand von gewöhnlichem, inaktivem Aluminium und von reinen, aktiven Amalgamen im trocknem Zustand, ohne jemals mit einer Flüssigkeit in Berührung gewesen zu sein, in der Tat physikalisch verschieden sind.

2. Unsere Untersuchungen über den photoelektrischen Effekt des Aluminiums und seiner Amalgame, welche wir schon 1925[1]) ankündigten, welche aber durch verschiedene Umstände stark verzögert wurden, haben in der Tat das erwartete Resultat gegeben. — Es stellte sich, um ein Beispiel zu nennen, heraus, daß Aluminium und ein Amalgam von Aluminium mit 0,26 Proz. *Hg* sich photoelektrisch sehr verschieden verhalten, in dem Sinne, daß der Elektronenstrom bei dem Amalgam vier- oder fünfmal so stark ist, als bei dem inaktiven reinen Aluminium.

Ehe wir hierauf weiter eingehen, scheint es erwünscht, etwas mehr über die Bereitung der Amalgame mitzuteilen.

Die untersuchten Amalgame wurden erhalten durch Erhitzung gewogener Quantitäten Aluminium und Quecksilber in zugeschmolzenen, hoch evakuierten Röhren von schwerschmelzbarem Glas unter Schütteln auf 700°. Um vergleichbare Zustände zu bekommen, wurde das reine Aluminium, ohne Zufügen von Quecksilber, auf dieselbe Weise behandelt. — Es stellte sich heraus, das ein Unterschied zwischen diesem im Hochvakuum geschmolzenen Aluminium und dem gewöhnlichem, reinen Aluminium nicht besteht.

Der photoelektrische Effekt wurde mittels einer gewöhnlichen photoelektrischen Einrichtung gemessen[2]). Die photoelektrische Zelle war unter Zwischenschaltung einer *Hg*-Falle mit einer Quecksilberdiffusionspumpe und Kapselpumpe verbunden. Das Licht einer Heraeus-Quecksilberquarzlampe ging durch einen Hilger-Monochromator und erreichte nach Durchgang einer aufgekitteten planparallelen Quarzplatte

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 31, 1925.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 304, 1925.

2) Eine ausführliche Beschreibung des Apparates wird in kurzer Zeit publiziert werden.

Digitized by Google

das Aluminium resp. das Amalgam. — Die unter dem Einfluß des Lichtes emittierten Elektronen wurden durch ein mit *CuO* bedecktes *Cu*-Netz, welches auf dem positiven Potential von 50 V konstant gehalten wurde, weggefangen und die positive Aufladung des belichteten Metalles mittels eines empfindlichen Elektrometers gemessen.

Das Aluminium oder das Amalgam wurde mit einer Feile poliert, mit Filtrierpapier fest abgerieben und dann rasch in den Apparat eingeführt, welcher darauf sofort schnell evakuiert wurde.

Der Apparat enthielt eine elektromagnetische Schabvorrichtung, so daß die Oberfläche des Aluminiums resp. des Amalgams im Hochvakuum erneuert werden konnte.

Um mögliche Amalgamierung des reinen Aluminiums, durch eventuell aus vorher untersuchten Amalgamen stammende Quecksilberspuren im Apparat auszuschließen, wurde erst reines Aluminium untersucht und danach die Amalgame.

Die Resultate waren folgende[1]):

Wellenlänge des Lichtes	Zeit für 30 cm Ausschlag des Elektrometers in Sekunden	
	Reines Aluminium	Amalgamiertes Aluminium mit 0,26 Atm. Proz. *Hg*
2536,5	19,8	5,8
2653,7	78	22,3
3021,5	232	52,3
3125,6 [2])	102 [2])	22,6 [2])
3341,5	4140	920
3650,1	7700	1280

Die hier gegebenen Zahlen in den Kolumnen 2 und 3 beziehen sich auf dieselbe Lichtintensität bei derselben Wellenlänge. Der photoelektrische Effekt ging mit der Zeit ein wenig zurück, konnte aber durch schaben im Vakuum wieder auf den ursprünglichen Wert gebracht werden. — Wie die Tabelle zeigt, ist die Aktivität des amalgamierten Aluminiums hier also vier- oder fünfmal größer als die des reinen Aluminiums und es leuchtet ein, daß auch die Werte der Grenzwellenlänge sehr verschieden sind.

Es hat sich hier also gezeigt, daß das amalgamierte Aluminium unter dem Einfluß des Lichtes mehr Elektronen aussendet als reines Aluminium, was also einer Änderung des Metalles zugeschrieben werden muß.

1) Einige andere experimentelle Daten mit Amalgame anderer Zusammensetzung erhalten, werden in nächster Abhandlung mitgeteilt werden.

2) Die kleinen Zeitwerte von 102 und 22,6 bei der Wellenlänge 3125,6 werden durch die relativ große Intensität dieser Linie verursacht.

3. Jetzt wollen wir das erhaltene Resultat im Lichte der früher gegebenen Theorie betrachten.

Die Theorie der elektromotorischen Gleichgewichte, welche aus der Theorie der Allotropie hervorgegangen ist, geht von der Annahme aus, daß in einem Metall, Atome, Ionen und Elektronen existieren, welche, wenn das Metall sich wie ein System von einer Komponente verhält, miteinander in innerem Gleichgewicht sind.

Im einfachsten Fall, d. h. beim Auftreten von nur einer Ionenart, läßt sich das innere Gleichgewicht also auf folgende Weise angeben:

$$M_s \rightleftarrows M_s^{\nu} + \nu\Theta_s$$

Dieses Bild soll zum Ausdruck bringen, daß die Elektronen abwechselnd gebunden und frei sind. Als dieses Bild zum ersten Male (1913) gegeben wurde[1]), war die Elektronentheorie von Lorentz, welche freie Elektronen voraussetzte und diese wie ein Gas betrachtete, schon allgemein anerkannt. Später erhoben sich Schwierigkeiten, welche verschiedene Forscher, u. a. Frenkel und Höjendahl zur Auffassung führten, daß die Elektronen nicht frei sind, sondern von dem einen Atom zu dem andern überspringen. — In der letzten Zeit aber hat Sommerfeld bei Anwendung der Fermischen Statistik die Annahme freier Elektronen wieder gerettet, wobei das Elektronengas wie ein entartetes Gas betrachtet wird, und wir können also ohne Bedenken obenstehendes Bild aufrechterhalten.

Wie gesagt, stellt dieses Bild den einfachsten Fall dar; meistens werden Ionenarten verschiedener Valenz existieren und dann ist das kompliziertere Bild folgendes:

$$M_s \rightleftarrows M_s^{\nu_1} + \nu_1\Theta_s$$
$$M_s \rightleftarrows M_s^{\nu_2} + \nu_2\Theta_s$$
$$M_s^{\nu_1} \rightleftarrows M_s^{\nu_2} + (\nu_2 - \nu_1)\Theta_s$$

Nach der Theorie der elektromotorischen Gleichgewichte kann ein Metall durch rasches Lösen chemisch oder elektrolytisch, oder auch durch Angriffe anderer Art gestört werden, weil die Elektronen und Ionen relativ so schnell entzogen werden, daß sie, und zwar besonders unter hemmenden Einflüssen, nicht rasch genug nachgeliefert werden können, um das innere Gleichgewicht aufrechtzuerhalten.

Ungeachtet dessen, daß also das innere Gleichgewicht nicht mehr besteht, läßt sich nun, wie dieses in der Theorie der Allotropie geschehen ist, nachweisen, daß diese Störung zu einer Änderung des elektrischen Potentials und sogar zur Passivität führt. — Bei den Metallen, welche

1) Smits, l. c.

Digitized by Google

verschiedenwertige Ionenarten enthalten, — und diese Metalle scheinen, was die Passivitätserscheinung anbelangt, wohl stark bevorzugt zu sein, — ist die Potentialänderung hauptsächlich der Anreicherung in der Oberflächenschicht an der edleren Ionenart zuzuschreiben. — Diesen Vorstellungen nach ist also der gestörte Zustand ein Zustand, welcher wenigstens in der Oberflächenschicht zu wenig Ionen und Elektronen und oft zu viel Ionen höherer Valenz enthält.

Unserer Meinung nach würde das gewöhnliche passive Aluminium sich in diesem Zustand befinden und Spuren Quecksilber würden veranlassen, daß das innere Gleichgewicht sich einstellt, was mit einer Zunahme der Anzahl elektrisch geladener Teilchen, Ionen und Elektronen, verbunden sein würde.

Wenn diese Vorstellung richtig war, so meinten wir, würde der photoelektrische Effekt von amalgamiertem Aluminium stärker sein als von reinem Aluminium und dieses war die Überlegung, welche uns zu den hier mitgeteilten Versuchen führten. — Diese Versuche haben unsere Erwartungen bestätigt und wir meinen, daß der gegebenen Theorie damit eine wichtige Stütze gegeben worden ist.

Zusammenfassung.

Die früher von anderen Autoren ausgeführten Messungen des photoelektrischen Effektes bei aktivem und passivem Eisen waren auf Grund der Anwesenheit von absorbierten Gasen nicht einwandsfrei, so daß es bei dem Metall Eisen auf diese Weise nicht gelang, den physikalischen Unterschied zwischen dem aktiven und passiven Zustand näher zu studieren.

Weil das Aluminium sich im Gegensatz zu dem Eisen außerordentlich günstig verhält, und die Schwierigkeiten, welche bei Eisen unüberwindlich sind, hier nicht zu fürchten waren, wurde das photoelektrische Studium des Aluminiums und seiner Amalgame unternommen.

Das Resultat war, daß sehr geringe Mengen Quecksilber einen vier- bis fünfmal stärkeren photoelektrischen Effekt und eine Verschiebung der Grenzwellenlänge verursachten, was einer Änderung des inneren Zustandes des Aluminiums zugeschrieben werden muß.

Im Zusammenhang mit dem schon früher gefundenen Einfluß geringer Quantitäten Quecksilber auf das elektromotorische Verhalten des Aluminiums und auf Grund der Theorie der Allotropie wurde dieses Resultat erwartet. — Diese Theorie weist daraufhin, daß passives Aluminium nicht im inneren Gleichgewicht ist, sondern einen gestörten Zustand des Aluminiums darstellt, welcher zu wenig Ionen und Elektronen enthält. — Spuren von Quecksilber führen das Metall zu innerem Gleichgewicht, was mit einer Zunahme der Anzahl Ionen und Elektronen verbunden ist. Es leuchtet ein, daß diese sich u. a. äußern muß in einer Verstärkung des photoelektrischen Effektes, welche in der Tat gefunden worden ist.

Amsterdam, Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Universität, 9. März 1929.

(Eingegangen 14. März 1929.)

Ein Demonstrationsapparat zum Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz[1]).

Von F. A. Schulze.

Das Maxwellsche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten der Moleküle eines Gases sagt aus, daß die Anzahl derjenigen Moleküle eines Gases mit N Molekülen, für welche der Absolutwert der Geschwindigkeit — unabhängig von der Richtung — zwischen c und $c+\Delta c$ liegt, gegeben ist durch:

$$\Delta N_c = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \beta^3 N c^2 e^{-\beta^2 c^2} \Delta c \; ^2). \qquad (1)$$

Hierin ist β eine von der Molekülmasse μ und der Temperatur T abhängige Konstante,

$$\beta^2 = \frac{\mu}{2kT}.$$

(k = Boltzmannsche Konstante). Ist c_w die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, so ist $\beta = \frac{1}{c_w}$. Die „Verteilungsfunktion"

$$\varphi(c^2) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \beta^3 c^2 e^{-\beta^2 c^2} \qquad (2)$$

verläuft bekanntlich so, daß φ für $c = 0$ und $c = \infty$ Null ist und ein Maximum bei $c_w = \frac{1}{\beta}$ hat.

Dagegen ist die Zahl derjenigen Moleküle, für welche die x-Komponente der Geschwindigkeit zwischen u und $u + \Delta u$ liegt, gegeben durch

$$N \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 u^2} \Delta u. \qquad (3)$$

Die hierfür maßgebende Verteilungsfunktion ist das Gaußsche Fehlerverteilungsgesetz

$$\psi(u) = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 u^2}; \qquad (4)$$

1) Demonstriert in der Sitzung des Gauvereins Hessen der D. Phys. Ges. vom 14. Juli 1928.

2) Siehe z. B. Cl. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik **2**, 1. S. 339 ff.

Digitized by Google

sie fällt von dem Maximum für $u = 0$ in der bekannten Glockenform asymptotisch zu Null ab.

Diese letztere Funktion läßt sich sehr schön durch das sog. „Galtonsche Brett" demonstrieren. Bei diesem sind in ein vertikal stehendes Brett schachbrettartig Nägel eingeschlagen. Hirsekörner, die oben durch einen Trichter auf diese Nagelreihen auffallen, werden dabei nach dem Zufall jedesmal nach rechts oder links — in einer Dimension — zur Seite abgelenkt und treffen daher unten nach Passieren aller Nagelreihen in einem gewissen Abstand von der vertikalen Mittellinie nach rechts oder links auf. Hier werden sie in nebeneinander befindlichen ebenfalls vertikal stehenden oben offenen, unten auf der gemeinsamen Horizontalbasis geschlossenen schmalen gleich breiten Kästen aufgefangen und so nach ihrer seitlichen Abweichung sortiert. Da es am wahrscheinlichsten ist, daß die Abweichungen nach links und rechts sich aufheben, fallen die meisten Körner in das mittlere Fach, stehen also dort am höchsten. Je weiter ein Kasten von der Mitte nach rechts oder links entfernt ist, desto weniger Körner fallen in ihn hinein. Die Kurve, welche so vom oberen Rand der aufgefangenen Körner in der Kastenreihe entsteht, hat völlig den Typus der Gaußschen Fehlerverteilungskurve (4).

Zur Demonstration der Kurve (3), der eigentlichen „Verteilungfunktion" des Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes,

$$\varphi(c^2) = A\, c^2 e^{-\frac{c^2}{c_w^2}}$$

die sich auf den Geschwindigkeitsbetrag ohne Rücksicht auf die Richtung der Geschwindigkeit bezieht, dient nun der nachstehend beschriebene Apparat. Es ist dabei der Fall eines sogenannten zweidimensionalen Gases angenommen, bei dem sich die Moleküle nicht im Raum, sondern nur in einer Ebene bewegen. Durch einfache Überlegungen ergibt sich hier als Verteilungsfunktion ψ

$$\psi(c) = 2\beta^2 c e^{-\beta^2 c^2}. \qquad (5)$$

Der Unterschied gegen das dreidimensionale Gas besteht im wesentlichen nur darin, daß $e^{-\beta^2 c^2}$ nicht mit c^2, sondern mit c multipliziert ist. Die Funktion ψ hat denselben typischen Verlauf wie die Funktion φ des dreidimensionalen Gases. Sie ist auch Null für $c = 0$ und $c = \infty$ und hat ein Maximum für $c_w = \frac{1}{\sqrt{2}\,\beta}$. (Die Abweichung der Schüsse auf eine Scheibe vom Zentrum ohne Rücksicht auf die Richtung der Abweichung hat denselben Verlauf). Durch Ausgestaltung des Galtonschen Bretts ins zweidimensionale ist der folgende Apparat entstanden. (S. die Photographie in Fig. 1, Aufriß und Grundriß in Fig. 2 und 3). Durch den Trichter fallen Hirsekörner durch das System S von 22 parallel zueinander horizontal liegenden Sieben von je 33 × 33 cm Fläche. Diese bestehen aus rechtwinklig sich kreuzenden Drähten (Drahtabstand 6—7 mm) und sind derartig übereinander im Abstand von 1 cm angeordnet, daß sie abwechselnd in den zwei zueinander senkrechten Richtungen um einen halben Drahtabstand ver-

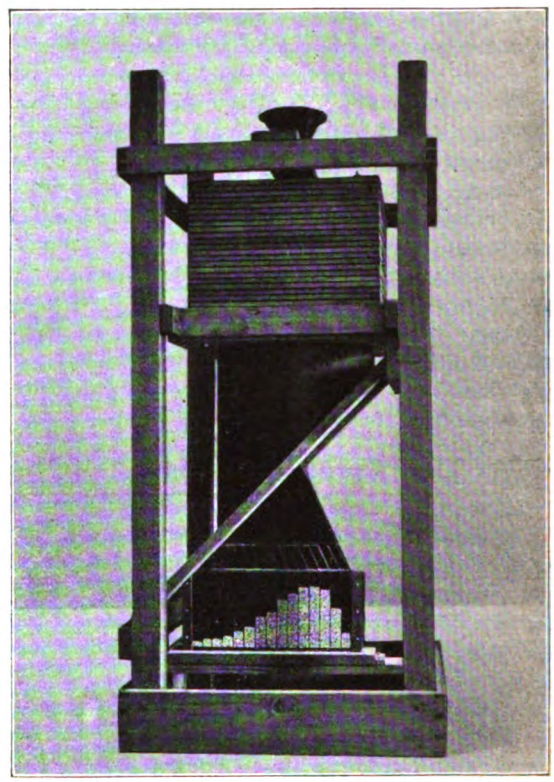


Fig. 1.

setzt sind, so daß der Kreuzpunkt der Drähte der gradzahligen Gitter in den Maschenmittelpunkt der ungradzahligen fällt. Beim Auftreffen auf die Stäbe des Netzes S erhalten die Körner Abweichungen von der vertikalen Mittelachse mit verschiedensten Komponenten nach rechts-links oder vorn-hinten. Die Körner fallen dann in einen Sammelapparat V, bestehend aus 13 konzentrisch angeordneten zylindrischen Röhren, deren obere Ränder sämtlich in der horizontalen Fläche AB dicht unter dem untersten Sieb liegen. Die Radien dieser Röhren betragen 1, 2, 3, ... 15 cm. Für alle Körner, die in den Ringraum zwischen zwei benachbarten Röhren fallen, liegt also die Abweichung von der Mittelachse unabhängig von der Richtung zwischen denselben bestimmten Grenzen. Um nun das

Digitized by Google

Prinzip der Absammlung zu verwirklichen, sind zunächst die unteren Ränder der zylindrischen Röhren auf die schräg unter 45° liegende elliptische Platte CD aufgelötet. In der unteren Hälfte der langen Achse dieser Platte ist ein flacher kastenförmiger Leitapparat L angesetzt, der durch die Öffnungen o mit den 15 Ringräumen in Verbindung steht und durch zwischengelötete Wände w die in jedem Ringraum angesammelte Kornmenge für sich dem Endsammelapparat K zuführt. (Die Öffnungen, welche die konzentrischen Ringräume des Röhrensystems mit dem Leitapparat L verbinden, sind in Fig. 3 als schwarze Flächen dargestellt.) Wie der entsprechende Sammelteil des Galtonschen Brettes besteht K aus einem flachen vertikal stehenden Kasten von derselben Breite, Länge

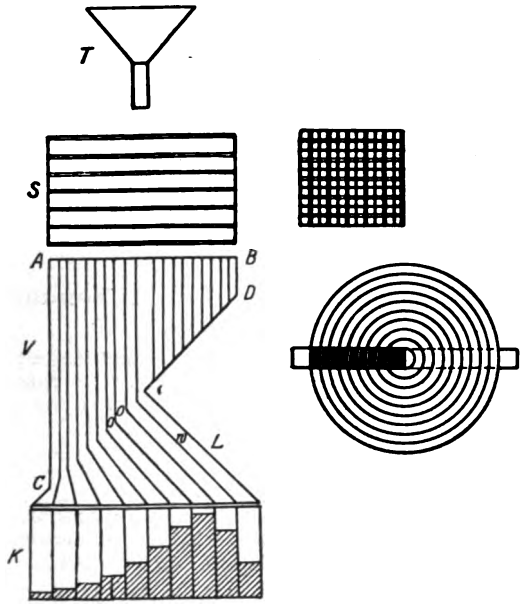


Fig. 2 und 3.

und Tiefe wie der an die elliptische Grundplatte angesetzte Teil, und ist durch Wände in 15 Abteilungen geteilt, die mit den Ausführungsöffnungen korrespondieren, welche an der elliptischen schrägen Grundplatte CD angebracht sind. Die Vorderseite von K ist als Glaswand ausgebildet, um die entstehende Kurve sichtbar werden zu lassen. (Fig. 2 und 3 sind gegenüber der wirklichen Ausführung der Deutlichkeit wegen etwas vereinfacht.) In Fig. 1 ist die entstandene Kurve zu sehen.

Natürlich ist eine vollkommene Übereinstimmung der experimentell erhaltenen Kurve mit der theoretischen nicht zu erwarten. Die Prüfung wäre etwa so vorzunehmen:

Es ist $dN = b\,c\,e^{-\frac{c^2}{2c_w^2}}\,dc = -\,a\,d\left(e^{-\frac{c^2}{c_w^2}}\right)$,

wo a und b Konstanten sind. Mithin ist die Zahl $N_{\delta\varepsilon}$ der Moleküle (Körner) ,deren Geschwindigkeit (Abweichung von der Mittelachse) zwischen $\delta \cdot c_w$ und $\varepsilon \cdot c_w$ liegt,

$$N_{\delta\varepsilon} = a\left[e^{-\frac{1}{2}\delta^2} - e^{-\frac{1}{2}\varepsilon^2}\right].$$

Bei dem Versuche sind die aufeinanderfolgenden Grenzen

$$c_0 = 0,\ c_1 = \gamma c_w,\ c_2 = 2\gamma c_w, \ldots c_n = n\gamma c_w;$$

mithin

$$N_{01} = a\left[1 - e^{-\frac{1}{2}\gamma^2}\right],$$

$$N_{12} = a\left[e^{-\frac{1}{2}\gamma^2} - e^{-\frac{1}{2}(2\gamma)^2}\right],$$

$$N_{23} = a\left[e^{-\frac{1}{2}(3\gamma)^2} - e^{-\frac{1}{2}(4\gamma)^2}\right] \ldots .$$

Die Verhältnisse der aufeinanderfolgenden Höhen der Hirsekornsäulen in den Kästen des Endauffangapparates K müßten also gleich den Verhältnissen der entsprechenden Zahlenwerte der $N_{01}, \ldots$ sein (γ ist eine durch kurzes Probieren leicht annähernd zu ermittelnde Zahl). Die Berechnung ergab, daß für die ersten sechs Höhen eine befriedigende Übereinstimmung zu erzielen war, während sich für die folgenden Höhen um so größere Abweichungen von der Rechnung ergaben, je größeren Entfernungen von der Mittelachse sie entsprachen. Dies rührt wohl zum Teil davon her, daß in diese Kästen auch durch Reflexion von den Wänden einige Körner gelangen, die in Wirklichkeit weiter nach außen abgelenkt wären. Dieser Fehler macht sich übrigens auch bei dem Galtonschen Brett bemerkbar. Es fallen hier in die beiden äußersten Kästen, die ja am allerwenigsten Körner enthalten sollten, oft etwas mehr Körner als in die beiden benachbarten nach innen folgenden. Man kann direkt sehen, daß dies durch die Reflexion an den Seitenwänden entsteht. Bei einer geplanten kleinen Abänderung des Apparates soll dies vermieden und auch darauf gesehen werden, die Dimensionen des Apparates möglichst zu verringern.

Herrn Dr. F. Strieder danke ich herzlich für seine dauernde wertvolle Hilfe bei der Konstruktion des Apparates. Herrn Sckell bin ich für Anfertigung der Photographie zu Dank verpflichtet.

Marburg i. H., Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 20. März 1929.)

Digitized by Google

BESPRECHUNGEN.

R. Rothe, Höhere Mathematik für Mathematiker, Physiker und Ingenieure. Teil II: Integralrechnung. Unendliche Reihen. Vektorrechnung nebst Anwendungen. (Teubners mathematische Leitfäden, Bd. 22.) Kl.-8°. VIII u. 201 S. Mit 96 Fig. im Text. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner. 1929. Kart. RM 6.40.

Wie im Titel angedeutet, bringt dieser zweite Teil des Leitfadens das Wichtigste aus Integralrechnung und Reihenlehre, wobei wiederum auf die Anwendungen Rücksicht genommen wird. Den Schluß bilden Ausführungen über Determinantentheorie, Auflösung linearer Gleichungen und Vektorrechnung nebst Anwendungen auf Geometrie und Mechanik. Der Verfasser hat, wie schon bei Besprechung des ersten Teiles hervorgehoben wurde, die so schwierige Aufgabe gelöst, auf verhältnismäßig kleinem Raum eine Fülle von Stoff sehr übersichtlich und (bei aller Strenge) sehr verständlich darzustellen. Auch der zweite Teil ist deshalb als vorzüglicher Leitfaden zu empfehlen. Haupt.

L. Bull, La Cinématographie. Gr. 16°. VIII u. 180 S. Mit 44 Fig. (Collection A. Colin.) Paris, A. Colin. 1928. 9 fr., geb. 10 fr. 25.

Ausgehend von den mechanischen Registriermethoden von Bewegungsvorgängen führt uns der Verfasser ein in das weite Gebiet der Kinotechnik, schildert in Wort und Bild die modernen Aufnahme- und Vorführungsapparate, behandelt sowohl die Trickaufnahmen, wie auch die technischen Methoden zur Erzielung der Projektion in natürlichen Farben und der Reliefprojektion, ebenso die wissenschaftlichen Methoden zur Analyse von Bewegungsvorgängen und zum Schluß folgt eine kurze Übersicht über die chronologische Entwicklung der Kinotechnik.

Entsprechend den Tendenzen der Sammlung Colin ist das Heft zur Einführung in das Gebiet der Kinomathographie wohl geeignet. Linnemann.

P. Duckert, Zur Frage der Küstenbrechung und Peilschwankung elektromagnetischer Wellen. Sonderdruck aus Beiträge zur Physik der freien Atmosphäre. XIV. Bd. 1928. Heft 3. S. 154—61. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft. 1928.

Der Verfasser kommt, gestützt auf umfangreiches Beobachtungsmaterial, zu der Ansicht, daß die an der Küste beobachteten Peilstrahlschwankungen elektromagnetischer Wellen in ausschlaggebender Weise durch meteorologische Einflüsse der untersten Atmosphärenschichten hervorgerufen werden. Diese brauchen jedoch nicht durch die Gesamtwetterlage gegeben zu sein, sondern können auch orographischen Verhältnissen entspringen, die bei geeigneten Windrichtungen lokale Aufgleitbewegungen der Atmosphäre mit instabilem Charakter erzeugen. Als notwendige Bedingung für das Auftreten von Schwankungen der Peilrichtung wird, wofür auch gleichzeitig ausgeführte Gegenpeilversuche sprechen, das Vorhandensein einer in Bodennähe gelegenen Temperaturinversion mit nach oben zunehmender oder mindestens gleichbleibender spezifischer Feuchtigkeit angesehen. Gegen diese „Küsteneinflüsse" ist der nicht bestrittene Effekt der „Küstenbrechung" verhältnismäßig klein und die experimentell exakte Erfassung seiner Gesetzmäßigkeit dadurch sehr erschwert. Bei dahingehenden Versuchen und Messungen ist deshalb die aërologische Erforschung des jeweiligen Zustandes der unteren Luftschichten bis in eine Höhe von etwa 1000 m unerläßlich.

Der systematischen Erforschung der Peilschwankungen und der viel umstrittenen Frage der Küstenbrechung wird die Arbeit gute Dienste leisten, wenn durch weitere Beobachtungen die aus den bisherigen Unterlagen gezogenen Schlüsse erhärtet sind.

Gloeckner.

R. Gans, Der Zufall in der Physik. Schriften der Königsberger Gelehrten Gesellschaft, Naturwissenschaftliche Klasse, 4. Jahr, Heft 7. 13 S. Halle (S.), M. Niemeyer. 1927. RM 1.40.

Der lesenswerte, sehr lebhaft und originell geschriebene gemeinverständliche Vortrag handelt von der Tragweite der Prinzipien der Erhaltung und „Entwertung" der Energie, von der Molekularstatistik, sowie den zahlreichen experimentellen Bestätigungen ihrer Schwankungsfolgerungen; er schließt mit einer abwartend-optimistischen Stellungnahme zum Kausalprinzip. A. Smekal.

Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1929.

Technische Hochschule Braunschweig. **Lübcke:** Technische Akustik, 14tägig, 2. — **Rusch:** Spektroskopie und ihre Anwendungen in Physik und Chemie, 2.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Lothar Wolf (bisher in Königsberg) für physikalische Chemie mit Lehrauftrag für Sondergebiete der physikalischen Chemie, an der Universität Rostock Dr. R. Capobus für Chemie.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Bernhard Schilling zum ord. Professor der Mathematik an der Universität Santiago de Chile, der Privatdozent an der Universität Bern Dr. Fritz Zetzsche zum a. o. Professor für spezielle organische Chemie ebenda, der Privatdozent an der Tschechischen Universität Prag Dr. Vojtěch Iarník zum a. o. Professor der Mathematik ebenda, der a. o. Professor an der Tschechischen Universität Prag Dr. Viktor Trkal zum ord Professor der theoretischen Physik an der gleichen Hochschule.

Neuer Lehrauftrag: Physiker Dr. Rudolf Hase für Wärmemeßtechnik an der technischen Hochschule Hannover.

Gestorben: Der frühere Dozent für Chemie an der Universität Cambridge (England) Dr. Henry John Horstman Fenton, F. R. S. in London.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig

Digitized by Google

JUN 28 1929

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 15.70 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.80 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 11.20, im Ausland $ 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Lotzestr. 43, führt. Bücherseudungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 11. Ausgegeben am 1. Juni 1929. Nr. 785. Printed in Germany. 30. Jahrgang.

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

R. Seeliger, Die Wiedervereinigung von positiven Ionen mit freien Elektronen. S. 329—357.

Originalmitteilungen:

H. Hellmann, Analyse von Absorptionskurven für allseitige Inzidenz inhomogener Strahlung bei ebenen Grenzflächen. S. 357—360.

W. Anderson, Über die „mechanische" Ionisation von Gasen durch extremen Druck bei beliebig tiefer Temperatur. S. 360—364.

A. Weißweiler, Über eine neue Methode zur Messung der relativen Zähigkeit von Gasen und Dämpfen. S. 364—367.

Besprechungen:

K. Graff, Grundriß der Astrophysik. S. 367.

F. E. Kretzschmar, Die Krankheiten des Bleiakkumulators. S. 367.

Fr. A. Willers, Methoden der praktischen Analysis. S. 368.

Tagesereignisse. S. 368.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Digitized by Google

Überragend

sind unsere überall bekannten

aschefreien Filter Nr. 589 und 590.

Mit unseren

Rundfiltern
Faltenfiltern
Extraktionshülsen
Filtrierpapieren in Bogen

bilden sie unentbehrliche Hilfsmittel für jedes Laboratorium.

Unsere Preisliste, ein Wegweiser für jeden Interessenten, versenden wir kostenfrei.

Carl Schleicher & Schüll
DÜREN, Rheinland

LEHRBUCH DER PHYSIK

VON THEODOR WULF

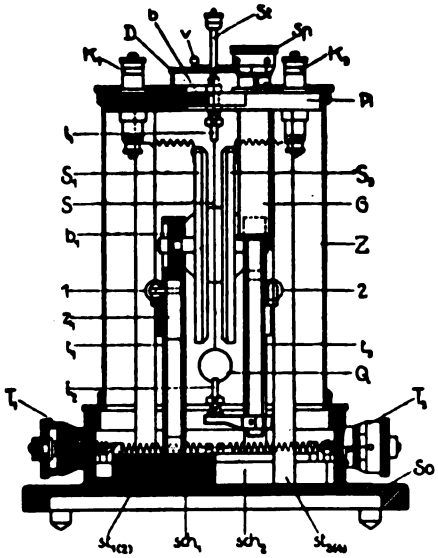
Mit 201 Figuren. Zweite, verbesserte u. vermehrte Auflage. Groß-Oktav. 562 Seiten. 20 Mark; gebunden in Leinwand 22 Mark.

„. . . anschaulich, leicht verständlich und umfassend. Der Leser sieht, wie sich das physikalische Weltbild aufbaut. Der Verfasser schildert die Wandlung der physikalischen Theorien von den ältesten Zeiten bis in die letzten Jahre. Auch wer früher physikalische Studien betrieben hat, z. B. Ingenieure oder Lehrer höherer Schulen, kann aus dem Buche sein Wissen wesentlich ergänzen. Mathematische Formeln sind nach Möglichkeit vermieden, für die vorhandenen genügt Gymnasialbildung." (Dr. Manfred Mannheimer in der Frankf. Zeitung über die erste Auflage).

VERLAG HERDER / FREIBURG IM BREISGAU

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923. Seite 166—170

Katalog 30, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 11 — 1. Juni 1929 — 30. Jahrgang

Redaktionsschluß für Nr. 13 am 15. Juni 1929.

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

R. Seeliger, Die Wiedervereinigung von positiven Ionen mit freien Elektronen. S. 329.

Originalmitteilungen:

H. Hellmann, Analyse von Absorptionskurven für allseitige Inzidenz inhomogener Strahlung bei ebenen Grenzflächen. S. 357.

W. Anderson, Über die „mechanische" Ionisation von Gasen durch extremen Druck bei beliebig tiefer Temperatur. S. 360.

A. Weißweiler, Über eine neue Methode zur Messung der relativen Zähigkeit von Gasen und Dämpfen. S. 364.

Besprechungen:

K. Graff, Grundriß der Astrophysik. S. 367.

F. E. Kretzschmar, Die Krankheiten des Bleiakkumulators. S. 367.

Fr. A. Willers, Methoden der praktischen Analysis. S. 368.

Tagesereignisse. S. 368.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die Wiedervereinigung von positiven Ionen mit freien Elektronen.

Von R. Seeliger.

Inhaltsübersicht.

Einleitung.

I. Positive Ergebnisse.

1. Seriengrenzkontinua in irdischen Lichtquellen. — 2. Nachleuchten elektrisch erregter Gase. — 3. Seriengrenzkontinua in kosmischen Lichtquellen. — 4. Wiedervereinigungen im negativen Glimmlicht und in den Kanalstrahlen.

II. Negative Ergebnisse.

5. Wiedervereinigungen in Kathodenstrahlen. — 6. Die Vorgänge in der positiven Säule. — 7. Direkte Messung der Wiedervereinigung.

III. Theoretische Betrachtungen.

8. Qualitative Überlegungen. — 9. Theorien des Elektronenfangs. — 10. Zusammenhang zwischen Elektronenfang und makroskopisch beobachtbaren Vorgängen. — 11. Vergleich der Theorien und numerische Angaben; Wellenmechanische Ergänzungen.

Literaturangaben.

Einleitung.

Die Beantwortung der Frage, wie im einzelnen und quantitativ die Rückbildung neutraler normaler Atome aus freien Elektronen und positiven Atomionen erfolgt, ist durchaus nicht von nur so spezieller Bedeutung, wie dies zunächst vielleicht der Fall zu sein scheinen könnte; denn sie hängt eng zusammen mit der Lösung einer ganzen Reihe recht verschiedener und nicht unwichtiger Probleme. Spezialisiert auf die Frage eines Wiedervereinigungsleuchtens spielte sie wohl zuerst eine Rolle bei der Erklärung gewisser Leuchterscheinungen in der Glimmentladung und bei der Diskussion der bisherigen Versuche zur Festlegung der Anregungsfunktion von Spektrallinien und wurde hier von Holm und dem Verfasser sowie von allgemeineren Gesichtspunkten aus von Franck und Jordan diskutiert. Unabhängig davon sind dieselben Probleme von Bedeutung geworden für das Verständnis des Nachleuchtens elektrisch angeregter Gase; hier waren es zuerst die von Stark herrührenden, dann von Rayleigh und einer großen Zahl anderer Forscher erweiterten Beobachtungen an den aus einem Quecksilberbogen ausströmenden leuchtenden Dampfstrahlen, die auf die Existenz eines Wiedervereinigungsleuchtens führten. Eine dritte Gruppe von Untersuchungen bilden die für die Theorie insbesondere der positiven Säule wichtigen Arbeiten über die Wiedervereinigungsvorgänge in Gasentladungen. Allgemeiner und ebenfalls abgetrennt von der optischen Begleiterscheinung einer Lichtemission ist die Frage nach der Häufigkeit von Wiedervereinigungen ferner von Bedeutung geworden bei der Durchführung astrophysikalischer Theorien, nämlich im Rahmen der von Eddington begonnenen und bereits recht weitgehend durchgeführten Untersuchungen über den inneren Aufbau der Sterne. Die Erfordernisse dieser Überlegungen und die auf Einsteins bekannte Ableitung des Strahlungsgesetzes zurückgehenden Gedankengänge haben dann endlich

Digitized by Google

mit dazu beigetragen, in einer fünften Gruppe von Arbeiten von atomtheoretischer Seite aus die Frage nach dem Mechanismus der Anlagerung von Elektronen an Ionen ganz allgemein und losgelöst von allen Spezialfragen zu bearbeiten. Wer die einschlägige Literatur bereits kennt, wird in dieser Übersicht sofort und mit Recht eine Gruppe von Vorgängen vermissen, die sich im Gebiet der Röntgenstrahlfrequenzen abspielen, im kontinuierlichen Röntgenspektrum in Erscheinung treten und ebenfalls enge zusammenhängen mit dem Thema dieses Berichtes. Da diese Dinge aber im Gegensatz zu den erstgenannten schon mehrfach zusammenfassend dargestellt worden sind, sind sie im folgenden nur soweit berücksichtigt worden, als es im Interesse einer ungestörten zusammenhängenden Darstellung erforderlich ist, wie dies namentlich für die theoretischen Teile dieses Berichtes gilt.

Hinsichtlich der Anordnung des recht umfangreichen Stoffes ist zu sagen, daß es sich als wenig übersichtlich herausgestellt hat, die in Betracht kommenden Arbeiten in ihrer historischen Reihenfolge oder eingeteilt nach der oben gegebenen Übersicht zu besprechen. Wir wollen vielmehr so vorgehen, daß wir zuerst die Beobachtungen mit positivem Ergebnis behandeln, aus denen also mit Sicherheit auf die Existenz von Wiedervereinigungen geschlossen werden konnte, dann diesen die mit negativem gegenüberstellen und zum Schluß die Theorien des Elektronenfangs besprechen und diskutieren. In dieser Disposition dürfte auch vielleicht am besten die Entwicklung von einem Widerstreit verschiedener Ansichten zu einer nun im großen und ganzen doch recht befriedigenden Klärung zum Ausdruck kommen, wie sie sich in den letzten Jahren vollzogen hat.

Zur Orientierung seien noch einige Bemerkungen vorausgeschickt über das Aussehen der als Folge einer Wiedervereinigung zwischen einem freien Elektron und einem positiven Atomrest zu erwartenden Spektren. Denn die unmittelbare experimentelle Erfassung solcher Wiedervereinigungen ist bisher auf noch unüberwindliche Schwierigkeiten gestoßen, so daß man darauf angewiesen ist, mittelbar auf ihr Vorkommen zu schließen; und gerade die Beobachtung jener „Wiedervereinigungsspektren" bildet nun das vielleicht wichtigste und überzeugendste Hilfsmittel zur Erforschung der Wiedervereinigungsprozesse. Wenn ein Elektron, dessen Geschwindigkeit in großer Entfernung vom Atomrest relativ zu diesem v ist, in einem Quantenzustand i des Atoms eingefangen wird, so wird folgendes passieren. Das Elektron wird erstens von dem Zustand i aus spontan nach allen auf erlaubten Wegen erreichbaren niedrigeren Zuständen weiterfallen und dabei die entsprechenden Linien emittieren, d. h. es wird das gewöhnliche Serienlinienspektrum — und zwar, wenn der Atomrest einfach positiv war, das der Bogenlinien — entstehen und dies mit einer Intensitätsverteilung, die außer durch die Einfangewahrscheinlichkeit in den $i$ten Zustand lediglich gegeben ist durch die nachfolgenden Übergangswahrscheinlichkeiten. Zweitens aber wird das Elektron während des Einfangeprozesses eine Frequenz emittieren, die gegeben ist durch $h\nu = h\nu_i + \frac{mv^2}{2}$, wo ν_i die Grenzfrequenz der Serie ist, für die der $i$te Zustand der Endzustand ist. Wenn $v = 0$ ist, erscheint die Grenzfrequenz ν_i, wenn $v > 0$ ist, eine höhere Frequenz. Wenn alle möglichen Relativgeschwindigkeiten von Elektronen in kontinuierlicher Folge vertreten sind, wird man also neben dem Serien-Linienspektrum noch kontinuierliche Spektren beobachten, die an die einzelnen Seriengrenzen nach kürzeren Wellenlängen hin anschließen und deshalb „kontinuierliche Seriengrenzspektra" oder „Seriengrenzkontinua" heißen.

Allerdings ist diese Emission eines Seriengrenzspektrums nun zwar ein eindeutiges und untrügliches Kriterium für das Vorkommen von Wiedervereinigungen, es ist aber natürlich nicht umgekehrt sein Fehlen ein Zeichen für das Fehlen von Wiedervereinigungen; die Schlußfolgerung von diesem auf jenes ist also nicht unbedingt umkehrbar. Denn wenn die Wiedervereinigungen stattfinden zwischen Ionen und Elektronen mit sehr kleinen Relativgeschwindigkeiten — also z. B. außerhalb elektrischer Felder —, so schrumpft das Seriengrenzkontinuum zusammen auf die engste Nachbarschaft der Seriengrenze. Für die Breite des Kontinuums findet man, wenn die Elektronengeschwindigkeit V in der üblichen Weise gemessen wird in Volt und die Einheit der Wellenlängenskala 1 $\mu\mu$ ist

$$\lambda = \lambda_i / (1 + 8 \cdot 10^{-4} \cdot V \cdot \lambda_i)$$

und erkennt hieraus die Berechtigung der obigen Behauptung. Zu beachten ist dabei noch, daß der Zusammenhang zwischen der „Temperatur" T der (mit dem Gas in einem feldfreien Raum im thermischen Gleichgewicht stehenden) Elektronen und ihrer Voltgeschwindigkeit V gegeben ist durch

$$T = 8 \cdot 10^3 \cdot V,$$

so daß also ohne elektrische Felder erst bei sehr hohen Gastemperaturen eine merkliche thermische Breite des Kontinuums erwartet werden kann.

Nicht so sicher wie das Auftreten von Seriengrenzkontinuas zeigt eine andere Besonderheit der emittierten Spektra ein Wiedervereinigungsleuchten an, nämlich eine zugunsten der höheren

Digitized by Google

Serienglieder auftretende Intensitätsverschiebung im Linienspektrum. Die Sachlage ist hier in gewissem Sinn gerade umgekehrt wie bezüglich der Grenzkontinua insofern, als zwar im allgemeinen in einem Wiedervereinigungsleuchten eine Bevorzugung der höheren Serienglieder (gegenüber der Intensitätsverteilung bei reiner Elektronenstoß-Anregung) zu erwarten ist, aber noch eine Reihe anderer Anregungsbedingungen denkbar sind, unter denen ebenfalls die höheren Serienglieder intensiv zum Vorschein kommen. Man findet eine kurze Besprechung diesbezüglicher neuerer Beobachtungen und eine Literaturübersicht z. B. in einer Arbeit von Jezewski[1]) über Entladungen in Wasserstoff - Quecksilbergemischen.

I. Positive Ergebnisse.

1. Seriengrenzkontinua in irdischen Lichtquellen.

Eine erste Gruppe von Arbeiten hat zum Ziel, durch geeignete Versuchsbedingungen die Emission der Grenzkontinua zu erzwingen, nach denen man vordem lange vergeblich gesucht hatte. Als die erste hier erfolgreiche Arbeit ist die von

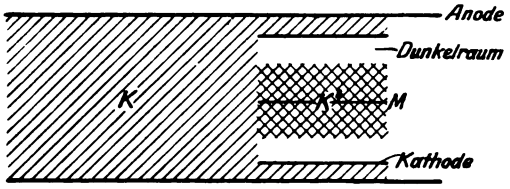


Fig. 1.

Paschen (1) zu nennen, der in Helium, namentlich bei höheren Drucken (von einigen mm *Hg*), die Grenzkontinua der Serien $2p - md$ und $2s - mp$ erhalten hat. Es gelang dies durch Verwendung einer neuartigen von Schüler[2]) angegebenen Kathodenform, die Schüler bereits in ihren elektrischen Eigenschaften eingehender untersucht und mit Nutzen zu spektroskopischen Untersuchungen benutzt hatte. Bei dieser Kathodenform — der „Hohlkathode" — handelt es sich um eine Kathode in Gestalt eines Hohlzylinders, in dessen Innerem das Leuchten beobachtet wird. Die schematische Fig. 1 nach Schüler möge die Sachlage veranschaulichen. Das Glimmlicht erfüllt bis auf einen dicht an der Kathode liegenden Dunkelraum das ganze Innere der Kathode und der ganze in der Figur mit K und K' bezeichnete Raum besitzt ungefähr dasselbe Potential; wie Sondenmessungen zeigen, liegen zwischen M und dem Dunkelraum sowohl wie irgendeinem Aufpunkt in K andererseits nicht mehr als etwa 1—2 Volt. Damit sind bereits die wesentlichen Momente für die Entstehung eines Wiedervereinigungsleuchtens im Inneren der Hohlkathode erkenntlich. Es befindet sich hier nämlich eine Wolke von Elektronen und Ionen, die nicht nur wegen der geringen Diffusionsverluste sehr dicht ist und in der Hauptsache nur durch Wiedervereinigung im Gleichgewicht gehalten wird, sondern es ist in dieser Wolke vor allem auch die Geschwindigkeit der Elektronen relativ zu den positiven Ionen nur gering.

Auf etwas anderem Weg hat Mohler (2) intensive Wiedervereinigung und die damit verbundenen Emissionen erzwungen. Er benutzte das in Fig. 2 schematisch gezeichnete Entladungsrohr mit zylindrischer Anode und mit einer sehr kleinen Glühkathode. Auch hier sind die Versuchsbedingungen also besonders günstig für die Erfüllung der beiden Forderungen großer Trägerdichte und kleiner Relativgeschwindigkeit. Denn einerseits wird durch die Glühkathode ein hoher Kathodenfall mit seiner großen beschleunigenden Potentialdifferenz vermieden und es ist der größte Teil des Raumes zwischen Kathode und Anode auf ungefähr demselben Potential, andererseits können die Ionen nur in geringem Maß durch Abdiffussion sich entfernen, sie müssen fast alle zur Kathode gehen und müssen diese wegen ihrer Kleinheit in vielfach gewundenen Bahnen umkreisen. Mohler hat zunächst mit Cäsium gearbeitet, um zugleich die hohe thermische Elektronenemission einer Cäsium-Glühkathode ausnutzen zu können; einige Versuche mit Kalium und Quecksilber haben aber ebenfalls schon zu befriedigenden Ergebnissen geführt und der Untersuchung anderer Dämpfe oder Gase dürften keine grundsätzlichen Schwierigkeiten entgegenstehen. Das aus dem Kathodenraum emittierte

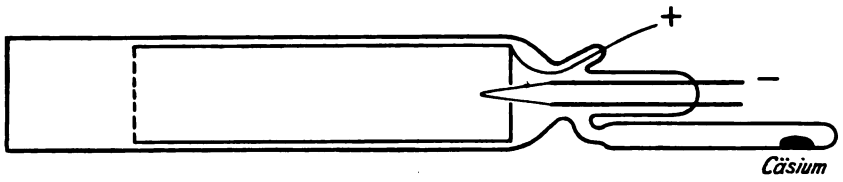


Fig. 2.

1) H. Jezewski, Journ. d. Phys. et le Radium **9**, 202, 1928.
2) H. Schüler, Physik. Zeitschr. **22**, 264, 1921.

Digitized by Google

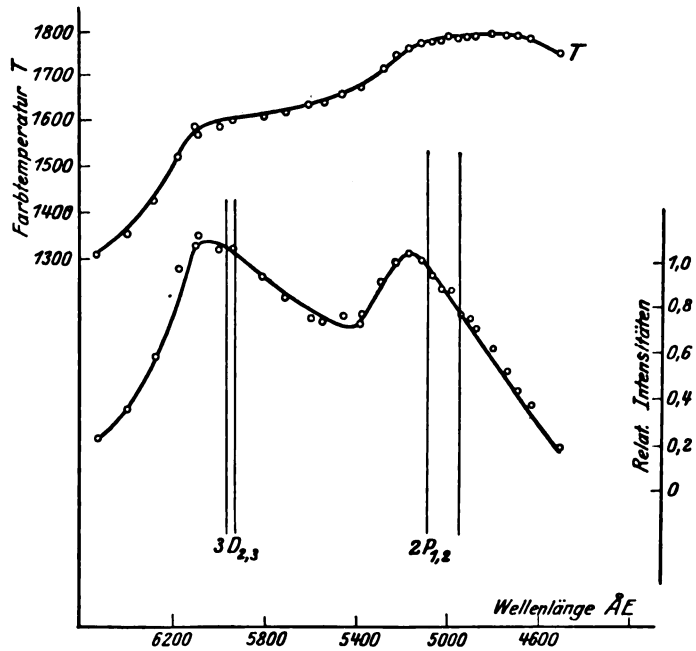


Fig. 3.

Licht wurde teils in Spektralaufnahmen festgehalten, teils nach spektraler Zerlegung visuell durch Vergleich mit einem geeichten Temperaturstrahler photometriert.

Die Beobachtungen reichten bis zu Stromstärken von fast 1 Amp. und bis zu Dampfdrucken von fast 1 mm und zeigten zunächst, daß in der bei kleinen Stromstärken rötlichen Entladung mit zunehmender Stromstärke von der Umgebung der Kathode aus sich ein gelbliches Leuchten ausbreitete. In diesem ist die *F*- und *D*-Serie verstärkt gegen die *S*- und *P*-Serie, in jeder Serie treten die höheren Glieder hervor, und es treten nun vor allem die gesuchten Grenzkontinua deutlich in Erscheinung die von den Grenzen der $2P$-Serie (5028), der $3D$-Serie (5948) und der $1S$-Serie (3183) ausgehen; am intensivsten sind die Grenzkontinua der *P*- und der *D*-Serie, die dann auch weiterhin untersucht wurden. Bemerkenswert und vermutlich durch die Störungsfelder der enggepackten Träger zu erklären ist das Auftreten der verbotenen[1]) Linien $1S - mD$ und die Verbreiterung der hohen Serienlinien, die eine Auflösung nur bis zu etwa dem 15. Glied möglich machte; diese Verbreiterung verwischt auch die theoretisch zu erwartende Diskontinuität im Einsatz des Grenzkontinuums; die Fig. 3 zeigt aber doch deutlich die Grenzkontinua, wenngleich der doppelte Gipfel am Ende der *P*-Serie nicht herauskommt. Die Figur gibt die relative Intensitätsverteilung im Spektrum bei einer Stromstärke von 0,7 Amp. und einem Dampfdruck von 0,7 mm (267 °C) und enthält zum Vergleich in der Kurve *T* die Farbtemperaturen eines Wolframdrahtes; das Verhältnis des *D*- und *P*-Maximums hängt übrigens recht stark von den Versuchsbedingungen ab, die auf die mittleren Elektronengeschwindigkeiten im Beobachtungsraum von Einfluß sind. Wichtig für die Deutung der Kontinua als Wiedervereinigungsleuchten ist noch, daß ihre Intensität proportional mit dem Quadrat der Stromstärke geht. So z. B. ergab sich für das *P*-Kontinuum die folgende Reihe von Werten

Strom	0,40	0,30	0,10
Intensität . . .	1,00	0,54	0,063

aus denen sich für das Verhältnis Quadrat des Stromes : Intensität die praktisch wohl als konstante anzusehenden Werte 0,160 0,166 und 0,159 errechnen. Methodisch auf scheinbar ganz anderem Weg, wurde dasselbe Ziel wie in den eben besprochenen Arbeiten erreicht und zwar sehr vollkommen erreicht von Herzberg, nämlich mit Hilfe der elektrodenlosen Ringentladung. Es ist Herzberg (3) in einer sorgfältigen Arbeit über die Spektren des Wasserstoffs in der Ringentladung gelungen Bedingungen zu finden, unter denen das reine Balmerspektrum mit dem anschließenden Grenzkontinuum — dieses wohl überhaupt zum ersten Mal in Laboratoriumsver-

1) Dazu sei jedoch bemerkt, daß diese Linien auch (z. B. von Datta) in Absorption beobachtet worden sind unter Bedingungen, wo Ionenfelder u. dgl. keine Rolle gespielt haben können. Zudem folgt aus dem Auswahlprinzip nur, daß die Linien $1S - mD$ sehr schwach sein sollten gegenüber den Linien $1S - mP$.

Digitized by Google

suchen — mit großer Intensität emittiert wird. Am günstigsten scheinen die Verhältnisse zu liegen in einem Zustand der Ringentladung, in dem der bekannte blaue Ring den ganzen Innenteil der Entladungskugel ausfüllt. Von Interesse ist auch die Angabe, daß über dem Ringstrom in dem genannten Zustand ein blaues kegelförmiges Gebilde liegt, das ebenfalls die Balmerserie bis zu hoher Gliederzahl und das Grenzkontinuum enthält; es wird von Herzberg gedeutet als aus langsamen H_+ (Kanal-)Strahlen bestehend. Das Grenzkontinuum zeigt bereits zweifelsfrei an, daß bei der Emission jenes blauen Ringes ein Wiedervereinigungsleuchten zumindest merklich beteiligt ist. Die vollständige Ausbildung der Balmerserie und das Hervortreten gerade der höheren Serienglieder macht es sogar wahrscheinlich, daß es sich dabei überhaupt um kein Stoßleuchten, sondern nur noch um reines Wiedervereinigungsleuchten handelt. Die Bedingungen dafür — kräftige Ionisation in den äußeren Ringteilen und Diffusion der Träger in beträchtlichen Mengen in die inneren, nur von schwachen Feldern erfüllten Teile des Entladungsraumes und endlich vielleicht auch der Umstand, daß bei jedem Feldwechsel das Feld einmal überhaupt ganz verschwindet, — sind in der Tat die denkbar günstigsten. In den Einzelheiten sind die Verhältnisse, worauf auch Mierdel (3) hingewiesen hat, allerdings noch nicht ganz geklärt; insbesondere scheint die Frage nach der Relativgeschwindigkeit der Ionen und Elektronen, insbesondere in den genannten H_+-Kanalstrahlen, im Zusammenhang mit den später zu besprechenden theoretischen Gesichtspunkten der quantitativen Untersuchung Wert zu sein.

Eine erwünschte Erweiterung dieser Versuche haben zwei Arbeiten von Balasse (4) gebracht, der in elektrodenlosen Entladungen die Dämpfe von Cäsium, Kalium, Cadmium und Quecksilber zum Leuchten anregte und die Emission der einzelnen Entladungsteile unter verschiedenen Bedingungen (Dampfdichte, Spannungsamplitude des erregenden Wechselfeldes) spektral untersuchte. Uns interessiert an diesen Versuchen vor allem die Feststellung kontinuierlicher Spektra neben den Bogen- und Funkenspektren, die von Balasse als Wiedervereinigungsspektren gedeutet werden; unter ihnen befinden sich (z. B. in Quecksilber) auch Kontinua „höherer Ordnung", die bei der Anlagerung eines Elektrons an ein mehrfach ionisiertes Atom entstehen sollen.

2. Nachleuchten elektrisch erregter Gase.

In einer zweiten Gruppe wollen wir alle Arbeiten zusammenfassen, die sich mit den Nachleuchteerscheinungen in elektrisch erregten Dampfstrahlen beschäftigen; sie schließen letzten Endes alle an die grundlegenden Beobachtungen von Stark an Quecksilberdampfstrahlen und benutzen auch mit nur unwesentlichen Änderungen dessen Methode der Strahlerzeugung, nämlich die Abzapfung aus der positiven Säule einer Bogenentladung. Als ein Beispiel für die Versuchsanordnung möge die nach Rayleigh in Fig. 4 (schematisch) gezeichnete dienen, in der der Dampf durch die Hohlanode in den Beobachtungsraum strömt, wo er dann bequem nach allen Richtungen hin untersucht werden kann. Im

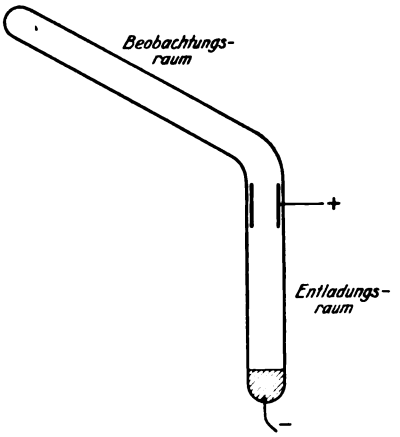


Fig. 4.

folgenden beschränken wir uns auf die Eigenschaften des bisher am eingehendsten in zahlreichen Arbeiten (5) untersuchten Quecksilberdampfes, doch sei erwähnt, daß man ähnliche Erscheinungen wie die hier beschriebenen auch mit den Dämpfen vieler anderer Metalle (Rayleigh hat orientierende Versuche mit Kalium, Natrium, Magnesium, Thallium, Cadmium, Kalzium und Zink angestellt) erhalten kann und daß insbesondere eine Weiterführung der Versuche mit den Alkalidämpfen unter Berücksichtigung der in Nr. 1 in den Vordergrund gestellten spektroskopischen Gesichtspunkte (Seriengrenzkontinuum) wünschenswert wäre. Die Form und Länge des leuchtenden Dampfstrahles — der in allen seinen mechanischen Eigenschaften (mit Ausnahme vielleicht einer gelegentlich beobachteten Querschichtung) nichts besonders Bemerkenswertes zeigt und sich mit Geschwindigkeiten von etwa 50 m/sec bis hinauf zu molekularen Geschwindigkeiten ausbreitet — hängt natürlich ab von der Form und Lage der Abzapfdüse, dem Dampfdruck im Entladungs- und Beobachtungsraum und dergleichen grundsätzlich unwichtigen Einzelheiten; beschrieben werden Strahllängen bis zu etwa 1 m. Der Strahl ist, wie Versuche mit Längs- und Querströmen zeigen,

Digitized by Google

kräftig ionisiert und transportiert neben neutralen Atomen freie Ionen und Elektronen.

Es genügt, aus den vielen Einzelergebnissen hier zwei Gruppen herauszugreifen, die sich auf die spektroskopische Analyse des Leuchtens und den Einfluß elektrischer Felder auf das Leuchten beziehen.

Das Spektrum des Nachleuchtens setzt sich zusammen aus zwei Komponenten, aus einem vom Rot bis zu 2536 reichenden fast kontinuierlichen, verwaschenen Bandenspektrum und aus dem System der Bogenlinien. Das erstere ist hier nur von geringem Interesse, da es nach Franck und Grotrian wahrscheinlich Moleküle zu Trägern hat, die sich aus einem normalen und einem angeregten Atom bilden. Das Linienspektrum hingegen müssen wir etwas genauer betrachten, wenigstens hinsichtlich der in ihm enthaltenen Serienlinien, die mit Ausnahme der nur äußerst schwachen Linie 1850 alle in ihm vorhanden sind. Ob und in welcher Breite die Seriengrenzkontinua vorhanden sind, scheint allerdings noch nicht untersucht worden zu sein, aber der Befund, daß die höheren Serienglieder in relativ und z. T. sogar in absolut größerer Intensität als in der erregenden Bogenentladung auftreten, deutet bereits darauf hin, daß Wiedervereinigungen an dem Emissionsvorgang beteiligt sind. Jedoch wohl nur zum Teil; denn die weiteren Beobachtungen über recht merkwürdige „Alterungserscheinungen" des Nachleuchtens lassen sich damit nicht erklären. Diese Alterungserscheinungen bestehen nämlich darin, daß mit zunehmender Entfernung von der erregenden Entladung die relative Intensität der höheren Serienglieder wieder abnimmt und daß zuletzt die Linie 2536 die überwiegend hellste Linie des Spektrums wird. Insbesondere Rayleigh hat bei der Diskussion dieser Intensitätsverschiebungen auf die noch bestehenden Schwierigkeiten für eine restlose Deutung aller Beobachtungen hingewiesen.

Auch die vielerlei Beobachtungen über Beeinflussungen des Nachleuchtens durch elektrische Felder lassen sich in allen Einzelheiten durchaus noch nicht befriedigend erklären. Immerhin kann man aus ihnen einige für unser Thema wichtige Folgerungen ziehen. Abgesehen von den Besonderheiten, die durch die Heterogenität des Nachleuchtspektrums und seiner Träger bedingt sind und die im wesentlichen die Zusammensetzung des nachleuchtenden Dampfstrahls aus einem unmittelbar beeinflußbaren und einem unmittelbar unbeeinflußbaren Anteil sowie der zwischen diesen Teilen bestehenden Abhängigkeiten recht deutlich erkennen lassen, sind vor allem die z. B. von Matthies und Rayleigh beschriebenen Versuche von Interesse, bei denen es sich um eine Schwächung des Nachleuchtens durch elektrische Felder handelt; denn eine solche Schwächung — analog den später noch zu besprechenden künstlichen Dunkelräumen — ist gerade zu erwarten, wenn am Nachleuchten ein Wiedervereinigungsleuchten merklich beteiligt ist. Matthies hat eine solche Schwächung zwischen Netzelektroden schon in longitudinalen Feldern von weniger als 1 Volt/cm Stärke festgestellt. Nach den eingehenderen Versuchen von Rayleigh liegen die Dinge allerdings nicht so einfach, wie es zunächst den Anschein hatte und die von Rayleigh erhaltenen Ergebnisse enthalten noch mancherlei Unverständliches. Sie sind aber für die weitere Durchbildung der experimentellen Methodik und die Deutung derartiger Beobachtungen lehrreich, weil sie zeigen, wie vorsichtig man ganz allgemein bei der Verwertung von Versuchen über den Einfluß von elektrischen Feldern auf Leuchtvorgänge sein muß. Die Wiedervereinigungen und damit das Wiedervereinigungsleuchten können unterdrückt werden entweder dadurch, daß man in einem Feld die Relativgeschwindigkeiten der Elektronen gegen die Ionen so groß macht, daß die Wahrscheinlichkeit für ein Einfangen der Elektronen sehr klein wird, oder dadurch, daß man aus dem aus Ionen und Elektronen bestehenden Gemisch eine der beiden Trägerarten an eine Hilfselektrode hin herauszieht. Dabei ist aber vor allem zu beachten, daß das Feld zwischen zwei in ein leitendes Gas eingetauchten Elektroden durchaus nicht das ungestörte rein elektrostatische Feld ist, sondern daß sich um die Elektroden Raumladungsschichten legen, in denen praktisch das ganze Feld konzentriert ist bzw. daß die äußeren Begrenzungen dieser Raumladungsschichten es sind, die für die Abfangung der Träger in Betracht kommen und daß es z. B. bei Netzelektroden wesentlich darauf an-

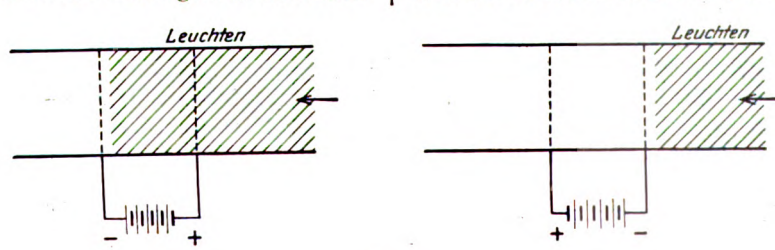


Fig. 5.

Digitized by Google

kommt, wieweit diese Begrenzungen die Netzmaschen schließen. Durch derartige Raumladungseffekte können zunächst überraschende Wirkungen zustandekommen, wie dies die in Fig. 5 skizzierten Auslöscheffekte nach Rayleigh zeigen (die Pfeile geben die Strömungsrichtung des Dampfes an); es ist kaum nötig darauf hinzuweisen, daß nur gleichzeitige Strom- und Dampfdichtemessungen sowie spektroskopische Beobachtungen die zu einem vollen Verständnis derartiger Effekte notwendigen Unterlagen liefern könnten.

In den eben besprochenen Versuchen wurde die Trennung des Nachleuchtens von dem primären und in der üblichen Weise durch eine Entladung erregten Leuchten im wesentlichen erreicht durch eine „räumliche" Trennung des nachleuchtenden Dampfes von der Entladung. Eine andere Möglichkeit besteht offenbar in der Vornahme einer „zeitlichen" Trennung dadurch, daß man die erregende Entladung löscht und nach dem Erlöschen das Nachleuchten untersucht. Versuche solcher Art haben Child und sehr viel eingehender Hayner für das Quecksilbernachleuchten sowie neuerdings in gründlichster Durcharbeitung Kenty für das Argonleuchten angestellt. Bei der Besprechung dieser Arbeiten empfiehlt es sich, zuerst die spektroskopischen Befunde und dann für sich die Versuche über den Einfluß elektrischer Felder auf das Nachleuchten zu behandeln.

Die Versuche von Child (6) seien (nur ihrer historischen Bedeutung wegen) kurz erwähnt, da sie methodisch durch die späteren Untersuchungen von Hayner und Kenty überholt sind; sie sind bemerkenswert als die ersten derartigen, mit dem ausdrücklichen Ziel des Nachweises eines Wiedervereinigungsleuchtens angestellten Versuche. Anschließend an analoge Versuche von Fleming und Petavel[1]) am Kohlebogen wird unter Abblendung der Elektrodenemission das Licht von Kohlebogen und Quecksilberbogen durch eine Stroboskopscheibe hindurch analysiert; die Bogen sind dabei mit Wechselstrom betrieben und die Drehung der Stroboskopscheibe wird besorgt durch einen synchron laufenden Wechselstrommotor. Die Existenz eines Nachleuchtens des Quecksilberdampfes — für den Kohlebogen liegen die Dinge wegen der Möglichkeit chemischer Nachreaktionen komplizierter — und insbesondere der Befund, daß die Intensität des Nachleuchtens wächst mit dem Quotienten aus Strom und Spannung (prop. der Trägerdichte) führten Child bereits zu der Folgerung, daß das Nachleuchten mindestens zum Teil als Wiedervereinigungsleuchten zu deuten sei.

1) J. A. Fleming u. J. Petavel, Phil. Mag. **41**, 315, 1896.

Die Beobachtungen von Hayner (7) wurden angestellt an einem Quecksilberbogen mit Glühkathode bei Temperaturen zwischen 60 und 225 C, d. h. bei Dampfdrucken zwischen 0,025 und 37 mm *Hg*. Das benutzte Entladungsrohr zeigt die Fig. 6, in der K eine Wehneltsche Äquipotentialkathode, A die Anode in Gestalt eines zylindrischen Netzes (Durchmesser 1,8 cm) aus Nickeldraht und G eine Gegenelektrode ist, die dicht an der Wand des aus Quarz bestehenden Gefässes anliegt. Mit Hilfe eines schnell rotierenden Kommutators konnte sowohl die Spannung zwischen K und A abgeschaltet bzw. wieder angeschaltet wie zwischen G und A bzw. K und A

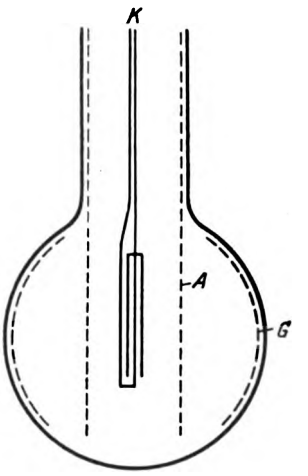


Fig. 6.

eine beliebige Spannung während der Nachleuchtezeit gelegt werden. Die dann fließenden Nachströme konnten mit Galvanometern gemessen werden; in dem hier interessierenden Zusammenhang ist von Interesse vor allem der Strom i_A zwischen K und A, der simultan mit den Leuchterscheinungen zwischen K und A gemessen wurde. Die spektroskopische Untersuchung des Nachleuchtens ermöglichte eine vor dem Spalt des Spektrographen rotierende und mit dem Kommutator direkt gekoppelte Stroboskopscheibe. Soweit es sich nicht nur um eine rein beschreibende spektroskopische Analyse des Nachleuchtens, sondern um Aussagen über das zeitliche Abklingen der Intensitäten der einzelnen Linien im Nachleuchten handelte, wurde eine photographisch-photometrische Methode nach bekannten Mustern benutzt.

Die Ergebnisse sind den von Rayleigh erhaltenen qualitativ ähnlich, gehen aber naturgemäß über diese hinaus durch das Hinzutreten quantitativer Angaben. Es lassen sich nun deutlich drei Stadien in der Entwicklung der Leuchterscheinungen unterscheiden, die als das „Bogenstadium", das „Zwischenstadium" und das eigent-

Digitized by Google

liche „Nachleuchten" bezeichnet werden können und nicht nur durch ihre zeitliche Aufeinanderfolge, sondern vor allem auch spektroskopisch durch die Intensitätsverhältnisse der emittierten Linien gekennzeichnet sind. Im Bogenstadium, d. h. während der Entladung, treten die Funkenlinien und die Bogenlinien auf, von den Bogenlinien ist die intensivste $1S—2p_2$ (2537). Nach dem Löschen des Bogens sinken in der Zeit von etwa $1—2 \cdot 10^{-4}$ sec die Intensitäten aller Linien stark ab; es ist das das genannte Zwischenstadium. Dann klingt zwar 2537 weiter ab, die Funkenlinien bleiben verschwunden, die Intensität der übrigen Bogenlinien nimmt aber in diesem dritten Stadium des eigentlichen Nachleuchtens rasch wieder zu, geht ungefähr

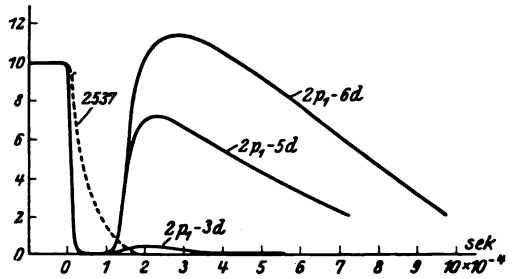


Fig. 7.

$3 \cdot 10^{-4}$ sec nach dem Löschen durch ein Maximum und nimmt dann in Zeiten von etwa 10^{-3} sec allmählich bis auf Null ab. Die Fig. 7 zeigt dies für einige Linien der Serie $2p_1 — md$. (Die Zeiten sind gerechnet vom Beginn des Zwischenstadiums ab.) Die Intensitätsverteilung im Nachleuchten ist also eine ganz andere als die im Bogen; $1S—2p_2$ tritt hier zurück gegen $2p_1 — md$ und innerhalb der Serie treten die höheren Serienglieder hervor. In der Serie $2p_1 — ms$ liegen die Dinge komplizierter (vgl. die Tabellen 1 und 2), während in der Serie $2P — mD$ wiederum die höheren Glieder bevorzugt zu sein scheinen.

1. Serie $2p_1 — md$.

	Intensität im Nachleuchten: Intensität im Bogen.
$2p_1 — 3d$	1 : 100
$2p_1 — 4d$	1 : 2
$2p_1 — 5d$	1 : 1
$2p_1 — 6d$	$>$ 1
$2p_1 — 7d$	$\gg$ 1
$2p_1 — 8d$	∞

2. Serie $2p_1 — ms$.

$2p_1 — 1s$	1 : 50
$2p_1 — 2s$	1 : 2
$2p_1 — 3s$	$\ll$ 1 : 2
$2p_1 — 4s$	0

Kein Nachleuchten wurde beobachtet bei den Serien $2p — mS$ und $2P — mS$.

Die Gründe, die Hayner dazu führen, das Nachleuchten als ein Wiedervereinigungsleuchten zwischen Ionen und Elektronen zu deuten, sind in erster Linie gegeben durch die von der Intensitätsverteilung im Bogen gänzlich verschiedene Intensitätsverteilung. Diese Verschiedenheit spricht jedenfalls dafür, daß im Nachleuchten andere (oder noch andere) Faktoren bei der Emissionserregung tätig sind wie in der Bogenentladung. Daß es sich im Nachleuchten insbesondere nicht um eine Elektronenstoß-Anregung handelt, schließt Hayner aus dem Befund, daß das Nachleuchten erst beginnt, wenn die Linie 2537 bereits verloschen ist. Diese Gründe sind natürlich durchaus noch nicht überzeugend; eine weitere starke Stütze bekommt jedoch die Hypothese des Wiedervereinigungsleuchtens durch die später noch zu besprechenden Versuche über die Einwirkung elektrischer Felder auf das Nachleuchten.

Ganz analoge Versuche hat Kenty (8) über das Nachleuchten des Argons angestellt. Er hat aber vor allem die Diskussion überzeugender gestalten können dank der Mitbenutzung von Potentialmessungen mit einer Langmuir-Sonde. Als anregende Entladung diente eine Bogenentladung zwischen einer Oxydkathode und einer in 5 mm Entfernung davon angebrachten Plattenanode, als Füllgas diente reines Argon von 0,5—1,6 mm Druck. Die spektroskopische Untersuchung wurde ebenfalls vorgenommen durch eine Stroboskopscheibe hindurch, die mit der Schaltvorrichtung direkt gekoppelt war. Ebenso wie in den Versuchen von Hayner konnte nach dem Löschen des Bogens das nachleuchtende Gas einem Feld ausgesetzt werden.

Auch in Argon lassen sich nach der Arbeit von Kenty und sogar noch deutlicher als für Quecksilberdampf, die drei Stadien Bogenstadium, Zwischenstadium und eigentliches Nachleuchtestadium unterscheiden, deutlicher insofern, als das Zwischenstadium vollkommen dunkel zu sein scheint. In dem dann einsetzenden Nachleuchten von insgesamt etwa 0,001 sec Dauer — untersucht wurden vornehmlich die $2p — md$ und $2p — ms$-Serien — waren gegenüber der Intensitätsverteilung im Bogen die höheren Serienglieder bevorzugt, die bis zum 13. Glied erhalten werden konnten. Dies zeigt die Existenz von hochangeregten Argonatomen an, die sich nur 0,08 Volt unterhalb der Ionisation, d. h. 15,6 Volt über dem Grundzustand bzw. 3,9 Volt über dem metastabilen $1s_3$-Zustand befanden. Wichtig für die Deutung des Nachleuchtens als Wiedervereinigungsleuchten sind nun insbesondere die beiden folgen-

Digitized by Google

den Beobachtungen. Nach einem Vorschlag von Franck wurde dem Argon Wasserstoff in kleiner Menge (0,001 mm) zugesetzt, ohne daß hierdurch irgendeine merkbare Veränderung im Nachleuchten eingetreten wäre; Kenty folgert hieraus, daß die genannten hochangeregten Argonatome, denen die Nachleuchtemission zuzuschreiben ist, jedenfalls nicht erst nachträglich durch 3,9 Volt Elektronen aus metastabilen $1s_3$-Atomen gebildet sein können. Diese Folgerung wird ergänzt durch die Beobachtung, daß nach einem zufälligen Einbringen von Natriumdampf in den Bogen im Nachleuchten keine Spur der *D*-Linien zu bemerken war, während sie in der Bogenentladung selbst sehr stark emittiert wurden. Denn es zeigt dies, daß im nachleuchtenden Gas keine Elektronen über 2 Volt vorhanden sind und zeigt außerdem von neuem, daß auch keine metastabilen Argonatome vorhanden sind, die durch eine sensibilisierte Fluoreszenz das Natrium hätten anregen müssen.

Ebenso wichtig wie die bisher allein geschilderten spektroskopischen Befunde sind die Ergebnisse und die Diskussion einer Reihe von Beobachtungen über die Einwirkung elektrischer Felder auf das Nachleuchten. Hayner und Kenty haben sich in ihren Arbeiten damit eingehend beschäftigt und Pool (9) hat dazu eine erwünschte Ergänzung gegeben.

Zuerst sei die Sachlage zwischen der Kathode und der Anode während der drei Stadien des Leuchtens geschildert. Im Bogenstadium liegt in der Umgebung der Kathode ein Gebiet positiver Raumladung, vor der Anode ein Gebiet negativer Raumladung. Elektronen und Ionen werden in bekannter Weise erzeugt durch direkten Elektronenstoß und bei größeren Stromdichten durch Stufenionisation, Lichtabsorption usw.; sie gehen verloren und der stationäre Zustand wird aufrecht erhalten durch die Trägerwanderung im elektrischen Feld, durch Diffusion an die Elektroden und die Gefäßwände. Schaltet man aber nun die Spannung ab, so beginnen die Raumladungen sich auszugleichen. Anfangs wirken auf die Elektronen in dem zusammensinkenden Raumladungsfeld zwar noch weiterhin elektrische Triebkräfte; diese reichen aber schon nach sehr kurzer Zeit nicht mehr hin, um die Elektronen auf die Anregungsspannung der Bogenlinien zu bringen und es tritt deshalb im Argon das dunkle Zwischenstadium auf bzw. im Quecksilberdampf das Zwischenstadium, in dem nur noch die Linie 2537 in der Nähe der Kathode emittiert werden kann. Andererseits sind in diesem Stadium die Elektronengeschwindigkeiten noch zu groß, um eine merkliche Wiedervereinigung zustande kommen zu lassen. Erst wenn das Feld durch den Raumladungsausgleich genügend geschwächt ist, setzt die Wiedervereinigung stark ein und es beginnt das Nachleuchten. Wenn man nun im Stadium des Nachleuchtens von neuem eine äußere Spannung an die Elektroden legt, so zeigt sich, daß gegen eine „positive" Spannung (Anode +, Kathode —) das Nachleuchten außerordentlich empfindlich ist und schon bei wenigen Volt Spannungsdifferenz zwischen Kathode und Anode ausgelöscht wird, während es gegen eine „negative" Spannung (Anode —, Kathode +) ganz unempfindlich ist, und zwar hinauf bis zu etwa 100 Volt. Die Deutung dieses zunächst überraschenden Befundes läßt sich geben durch einfache Raumladungsbetrachtungen und bestätigt die Hypothese Nachleuchten = Wiedervereinigungsleuchten aufs beste. Denn bei negativer Spannung legt sich sogleich um die Anode eine positive Raumladungsschicht, die das Feld von dem übrigen Raum zwischen den Elektroden abschirmt, während bei positiver Spannung sich zwar auch eine Ionenschicht vor die Kathode legt, durch diese hindurch aber aus der nachglühenden Kathode verhältnismäßig schnelle Elektronen in den Beobachtungsraum hineingeschossen werden. Eine direkte Bestätigung dieser Deutung konnte Kenty geben mit Hilfe einer Langmuir-Sonde, die unmittelbar nach dem Beginn des Nachleuchtens die mittlere Elektronengeschwindigkeit zu messen erlaubte. Fig. 8, Kurve I zeigt die mittlere Elektronengeschwindigkeit (in Volt) in Abhängigkeit von der angelegten Spannung und dürfte schlagend das Gesagte bestätigen. In demselben Sinn lassen sich übrigens auch Nachstrommessungen von Hayner deuten. Eine weitere Stütze findet die Wiedervereinigungshypothese durch eine Reihe anderer Versuche, die Kenty angestellt hat. So z. B. zeigte sich, und dies dürfte besonders überzeugend sein, daß eine kleine (3—4 Volt) zu Beginn der Nachleuchteperiode zwischen Kathode und Anode liegende positive Spannung die Intensität am Ende der Nachleuchteperiode verstärkte. Die Erklärung dafür ist, daß hier-

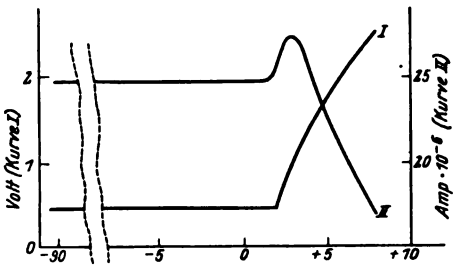


Fig. 8.

Digitized by Google

durch eine Anreicherung von Trägern im Beobachtungsraum erzielt wird und findet ihre Bestätigung durch Nachstrommessungen. Werden höhere positive Spannungen angelegt, so wird das Nachleuchten am Ende des Nachleuchtestadiums geschwächt. Die Kurve II in Fig. 8 zeigt die Nachströme und zeigt den vollkommenen Parallelismus zwischen den Nachströmen und dem Nachleuchten.

Eine Ergänzung zu diesen Befunden liefern Messungen der zu bestimmten Zeiten nach dem Löschen eines Bogens in der Entladungsbahn noch vorhandenen Restleitfähigkeit, da solche Messungen am besten und unmittelbar darüber orientieren können, wie lange sich überhaupt freie Ladungsträger im Entladungsraum erhalten können. Man könnte daran denken, die Existenz derartiger Restladungen mittelbar zu erschließen aus der Abnahme der Wiederzündspannung eines Bogens mit abnehmender Dauer der Löschpause — wobei man praktisch natürlich am einfachsten mit Wechselstrom arbeitet — muß aber bei der Deutung diesbezüglicher Befunde sehr vorsichtig sein, wie dies z. B. schon die Arbeiten[1]) von Kannenstine, Marshall und Eckart an Helium- und Quecksilberbogen zeigten. Denn die Existenz langlebiger metastabiler Anregungszustände kann ganz ähnliche Effekte vortäuschen wie die Existenz wirklicher Restladungen. Besser ist es deshalb, die Restladungen unmittelbar nachzuweisen aus den Reststrómen, die nach dem Löschen des Bogens zwischen den Elektroden oder zwischen geeignet angebrachten Hilfselektroden erhalten werden können. Derartige Messungen hatte auch Hayner, am eingehendsten aber Pool (9) ausgeführt. Allerdings könnten auch hier metastabile Zustände Restladungen vortäuschen, dadurch z. B., daß sie bei ihrer Rückkehr in den Normalzustand eine photoelektrisch aktive Strahlung aussenden oder (nach Holst u. Oosterhuis) dadurch, daß sie beim Auftreffen auf die Elektroden aus diesen Elektronen auslösen. Man kann sich aber unschwer überzeugen, daß solche Nebeneffekte quantitativ keine Rolle spielen können und kann aus den Reststrommessungen schließen, daß unter günstigen Bedingungen sogar noch bis zu Zeiten von der Größenordnung 10^{-1} sec freie Elektronen und Ionen in meßbaren Mengen vorhanden sind. Als ein Beispiel diene die folgende von Pool angegebene Tabelle, die unter T die Zeit in sec. seit dem Löschen des Bogens, unter n die Anzahl der zu dieser Zeit noch vorhandenen Ionen bzw. Elektronen in 1 cm³ mitten zwischen Kathode und Anode des erregenden Bogens enthält. Der Bogen brannte dabei in einem kugelförmigen Gefäß von etwa 10 cm Durchmesser zwischen einer Glühkathode und einer Plattenanode mit nur 0,04 Amp. in Quecksilberdampf (von leider nicht angegebener Dichte).

T	n
0,005	$3 \cdot 10^{11}$
0,01	$0{,}3 \cdot 10^{11}$
0,02	$0{,}05 \cdot 10^{11}$
0,03	$0{,}005 \cdot 10^{11}$
0,04	$0{,}0003 \cdot 10^{11}$

Das Verschwinden der Restladungen ist natürlich nicht nur und vielleicht sogar nur zum kleinsten Teil durch eine Wiedervereinigung bedingt, sondern in der Hauptsache durch eine Diffusion an die Wände und durch eine Wanderung in den mit der Restladungsdichte zugleich abklingenden Raumladungsfeldern; die Abklinggeschwindigkeit hängt also stark ab von der Dichte des Füllgases und von der Gestalt des Entladungsgefäßes. Zu beachten ist bei der Deutung der speziellen Versuchsergebnisse ferner auch hier stets, daß die Restladungen durch die zwischen den zur Reststrommessung dienenden Elektroden angelegten Spannungen durchaus nicht so ausgetrieben werden, wie wenn das Feld sich ungestört zwischen diesen Elektroden ausspannen würde; denn es bilden sich sogleich an den Elektroden in bekannter Weise schützende Raumladungsschichten aus, deren Dicke mit abnehmender Reststromstärke allmählich anwächst, bis sie den ganzen Entladungsraum erfüllen. Von Bedeutung ist endlich noch ein von Pool geäußertes Bedenken gegen die bisherigen Bestimmungen der Lebensdauer der metastabilen Anregungszustände, auch wenn diese Bestimmung erfolgt nicht nach der oben erwähnten Wiederzündmethode, sondern z. B. optisch nach der Absorptionsmethode. Wenn nämlich Restladungen in merklichen Beträgen noch nach Zeiten vorhanden sind, die vergleichbar sind mit den vermeintlichen Lebensdauern der metastabilen Zustände, so könnte es sehr wohl sein, daß jene metastabilen Zustände tatsächlich eine viel kürzere Lebensdauer haben und daß sie lediglich dauernd nachgebildet werden durch die Wiedervereinigung der Restladungen.

3. Seriengrenzkontinua in kosmischen Lichtquellen.

Anhangsweise seien noch einige Beobachtungen (10) von Seriengrenzkontinuas an kosmischen Lichtquellen erwähnt; von theoretischen

1) Vgl. den Bericht von Mierdel, Phys. Zeitschr. **28**, 344, 1927.

Digitized by Google

Gesichtspunkten aus werden wir darauf im letzten Abschnitt bei Besprechung der Eddingtonschen Spekulationen noch zurückkommen und wollen hier lediglich einige unmittelbare Beobachtungen nennen. Es soll sich hier jedoch nur um Beobachtungen der Kontinua in Emission handeln, da die — bekanntlich mehrfach beobachtete — kontinuierliche Absorption jenseits der Seriengrenzen (Photoionisation) als die Umkehrung der Emission nur mittelbar und im Zusammenhang mit der statistischen Untersuchung des Strahlungsgleichgewichtes in leuchtenden Gasmassen von Interesse ist.

Wood hat schon vor langer Zeit darauf hingewiesen, daß auf der Sonne an der Grenze der Balmerserie eine schwache kontinuierliche Emission einsetzt. Evershed, Wright und Stratton haben nach einer Angabe von Herzberg in den Sonnenprotuberanzen und in einigen planetarischen Nebeln das Balmergrenzkontinuum ebenfalls beobachtet. Nicholson und Ching-Sung Yü teilen (nach freundlicher Mitteilung von Hr. Bengt Strömgren) dasselbe mit für das Emissionsspektrum van α-Cygni und α-Lyrae. Wahrscheinlich aber ließe sich diese Liste aus der mir nicht zugänglichen astrophysikalischen Literatur noch ergänzen und vielleicht auch auf die Spektra anderer Elemente ausdehnen. Besonders deutlich zeigt sich in einigen der astronomischen Spektren übrigens auch das schon von Paschen an den Heliumserien, und von Herzberg an der Balmerserie beobachtete und von diesem sowie von Ornstein und Minnaert eingehender diskutierte Übergreifen des Grenzkontinuums über die Seriengrenze (11). In astronomischen Spektren ist dabei vielleicht von Bedeutung, daß man bei der Beobachtung durch dünnere Schichten in dichtere hineinsieht.

An dieser Stelle sei auch noch hingewiesen auf die Eddingtonsche Theorie[1]) der „ruhenden Calciumlinien". Eddington nimmt an, daß der ganze interstellare Raum erfüllt ist von äußerst fein verteilter Materie, deren leichter ionisierbare Komponenten dauernd ionisiert werden, aber durch ein fortwährendes Einfangen von Elektonen wieder in den nächst niederen Ionisationsgrad bzw. den neutralen Zustand übergehen und damit fähig zur Absorption der entsprechenden Frequenzen werden. Das Calcium insbesondere soll doppelt ionisiert sein und durch den Elektronenfang — vgl. die Versuche von Balasse S. 333 — sollen auch Ca^+ Ionen bilden, die dann die H- und K-Linie des Sternenlichts absorbieren können.

1) Vgl. das Referat von O. Kohl, Naturwissenschaften **17**, 171, 1929.

4. Wiedervereinigungen im negativen Glimmlicht und in den Kanalstrahlen.

Erfreulicherweise scheint die Situation nun auch befriedigend geklärt zu sein hinsichtlich eines Problems, das lange Zeit zu einer beunruhigenden Verschiedenheit der Meinungen Veranlassung gegeben hatte, nämlich hinsichtlich der Frage, wieweit an der Lichtemission von Gasentladungen, insbesondere der Glimmentladung, ein Wiedervereinigungsleuchten beteiligt sei. Vor allem Franck und Jordan (12) einerseits (vgl. S. 342) hatten die Ansicht vertreten, daß in den Glimmentladungen ein Wiedervereinigungsleuchten überhaupt nicht in merklichem Grad an der Lichtemission beteiligt sei, während andererseits Langmuir, Compton und insbesondere Seeliger (13) für das Leuchten des negativen Glimmlichts ihm eine wesentliche Rolle zuschrieben. Für die positive Säule hat sich die skeptische Auffassung der erstgenannten Forscher als die richtige erwiesen (vgl. S. 341 ff.), für das Glimmlicht jedoch die optimistische der letzteren; hier haben Franck und Jordan die Stärke der Wiedervereinigungs-feindlichen elektrischen Felder augenscheinlich überschätzt. Denn neuere Versuche von Dewey (14) dürften zweifelsfrei erweisen, daß im Glimmlicht unter Umständen tatsächlich sogar der überwiegende Teil der Lichtemission durch Wiedervereinigungen bedingt ist. Dewey arbeitete mit einer bogenähnlichen Entladung in Helium von 0,2—1,1 mm Druck bei Stromstärken bis zu einigen Amperes und maß einerseits mit Langmuirsonden direkt die mittlere Elektronengeschwindigkeit (Elektronentemperatur), andererseits die optische Linienbreite mit einer Lummer-Gehrcke-Platte. Während in der Säule sich Elektronengeschwindigkeiten von 3 bis 6 Volt ergaben, wurden im Glimmlicht nur solche von einigen zehntel Volt bis höchstens ein Volt gefunden. Die Linienbreiten andererseits waren in beiden Entladungsteilen fast dieselben, herrührend von Ionengeschwindigkeiten von der Größenordnung 0,1 Volt; dies beweist auch die Abnahme der Linienbreite mit zunehmendem Gasdruck. Von Bedeutung ist ferner, daß die Elektronendichten in der Säule von der Größenordnung 10^{11}, im Glimmlicht von der Größenordnung 10^{12} waren und vor allem, daß nach einigen orientierenden Messungen die Intensität im Glimmlicht ungefähr proportional dem Quadrat der Elektronendichte gefunden wurde.

Nun darf man allerdings nicht vergessen, daß es sich bei diesen Versuchen um Bogenentladungen, d. h. um Entladungen mit einem Kathodenfall von nur etwa der Größenordnung 10 Volt handelte. In der regulären Glimmentladung mit kalter Kathode und wesentlich höheren Kathoden-

Digitized by Google

fällen ist wohl sicher anzunehmen — und wird auch durch eine Reihe optischer Befunde (Funkenlinien, Intensitätsabfall gegen den Faradayschen Dunkelraum hin u. dgl.) wahrscheinlich gemacht — daß sich über eine Wolke derartig langsamer und maxwellisch verteilter Elektronen ein Strom schnellerer und wesentlich gerichteter Elektronen lagert. Dann wird ohne Zweifel das Leuchten zu einem merklichen Teil auch aus Stoßleuchten bestehen. Zum Teil aber wird auch in diesen Fällen ein Wiedervereinigungsleuchten beteiligt sein. Seeliger hatte von ganz anderer Seite her diese Ansicht vertreten, nämlich auf Grund theoretischer Spekulationen über das Zustandekommen des „Glimmsaums" d. h der auffallenden scharfen Grenze zwischen dem negativen Glimmlicht und dem Kathodendunkelraum. Von verschiedenen Seiten war versucht worden (15), den Glimmsaum zu verstehen mit Hilfe der Abhängigkeit der Ausbeute leuchtanregender Elektronenstöße von der Stoßgeschwindigkeit (Anregungsfunktion) und der lawinenartig anwachsenden Zahl der von der Kathode wegwandernden Elektronen. Bei genauerer Analyse dieser beiden Faktoren zeigte sich jedoch, daß man auf diesem Weg zu einer befriedigenden Erklärung für die „Glimmsaumschärfe" nicht gelangen kann. Es hatte jedoch Holm schon vor längerer Zeit dieser „Anregungstheorie" des Glimmsaums eine „Feldtheorie" entgegengestellt (16), nach welcher das starke Feld im Kathodendunkelraum die Ursache für den Dunkelraum und den Glimmsaum sein sollte dadurch, daß es Wiedervereinigungen und damit ein Wiedervereinigungsleuchten verhindert. Seeliger (13) hat diese Anschauung dann ausgebaut durch Hinzunahme der Vorstellung, daß im Glimmlicht eine Wolke langsamer Elektronen lagert, die zum Teil sogar gegen das schwache Feld diffundiert und deren gegen die Kathode gerichtete Front wegen des Dunkelraumfeldes recht scharf begrenzt sein müßte. Die Wolkenelektronen und die namentlich im Beginn des Glimmlichts (Kanalstrahlenquelle!) ebenfalls zahlreich vorhandenen Ionen sollten durch Wiedervereinigung zur Lichtemission merklich beitragen und die genannte Wolkenfront sollte für den Glimmsaum verantwortlich sein. Die oben geschilderten Versuche von Dewey dürften die Grundlagen dieser theoretischen Betrachtungen nun soweit gestützt haben, daß an ihrer Richtigkeit zu zweifeln nun kein Grund mehr vorliegt. Immerhin sind noch einige Ergänzungen notwendig, um das Bild ganz befriedigend zu gestalten; so z. B. steht eine Erklärung der von Seeliger und Mitarbeitern gefundenen sog. Glimmsaumregel noch aus und auch die Emission der Seriengrenzkontinua gerade im regulären Glimmsaum müßte noch experimentell erwiesen werden.

Anhangweise sei noch hingewiesen auf die bekannten, in letzter Zeit namentlich von Rüchardt (30) untersuchten Umladungs(-Neutralisations)vorgänge in Kanalstrahlen. (Vgl. dazu auch die optischen Befunde von Herzberg, die S. 333 erwähnt wurden.) Der Vorgang, der hier interessiert, ist der, daß die im Kanalstrahl fliegenden Ionen aus den neutralen Teilchen des durchflogenen ruhenden Gases Elektronen herüberziehen und sich so neutralisieren. Es sind also hier eigentlich zwei Teilprozesse zu unterscheiden, nämlich die Ionisierung des getroffenen ruhenden Teilchens und die Anlagerung des hierdurch abgelösten Elektrons an das stoßende Ion und es kann sich der Anlagerungsvorgang zum Teil sicher noch innerhalb des getroffenen Gasteilchens abspielen. Auch ist m. W. in der Kanalstrahlenliteratur noch nie diskutiert worden, wieweit nicht etwa Vorgänge nach dem Schema der Stöße zweiter Art eine Rolle spielen. Immerhin dürfte die Zugehörigkeit des Neutralisationsmechanismus zu unserem Thema zwanglos gegeben sein. Die Messungen Rüchardts haben nun quantitative Werte für die mittlere freie Umladungsweglänge der Kanalstrahlionen ergeben und zwar insbesondere unter sonst denselben Bedingungen in Abhängigkeit von der Ionengeschwindigkeit relativ zum ruhenden Gas. Da diese Weglänge unmittelbar ein Maß ist für die reziproke Zahl der Neutralisationen auf der Einheit der Bahnlänge, lassen sich aus ihr Schlüsse auf die Anlagerungswahrscheinlichkeit ziehen. Wir kommen darauf (S. 350, 354) noch zurück.

II. Negative Ergebnisse.

5. Wiedervereinigungen in Kathodenstrahlen.

Den eben besprochenen Versuchen zum Nachweis eines Wiedervereinigungsleuchtens stehen nun eine Reihe anderer Versuche gegenüber, in denen es nicht gelungen ist, ein Wiedervereinigungsleuchten bzw. eine Wiedervereinigung nachzuweisen. Es ist das zunächst so zu verstehen, daß sich Wiedervereinigungseffekte innerhalb der erzielten Meßgenauigkeit nicht haben feststellen lassen oder daß derartige Effekte nach Ausweis der angestellten Beobachtungen anderen Effekten gegenüber (wie etwa einem Stoßleuchten, einem Verschwinden der Träger durch Diffusion usw.) quantitativ keine merkbare Rolle spielen. Es können also mit anderen Worten diese negativen Ergebnisse zunächst stets nur eine obere Grenze für die Häufigkeit der Wiedervereinigungseffekte liefern (vgl. dazu auch S. 8).

Zuerst sei eine Beobachtung von Child (17) hier erwähnt. Child hat eine Glühkathodenent-

Digitized by Google

ladung in Quecksilberdampf hergestellt, die das in Fig. 9 skizzierte Aussehen hatte. Die Umgebung der Kathode K emittierte kein Licht, sondern dieses setzte erst in einem Niveau G ein, in dem die von K kommenden Elektronen die Anregungs- (Ionisierungs-?)Spannung erreicht haben und dehnte sich von hier aus mit abnehmender Intensität bis zur Anode A hin aus. Nach Child sollte man aber gerade zwischen G und K ein kräftiges Wiedervereinigungsleuchten zu erwarten

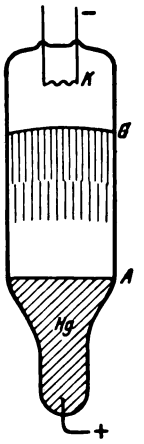


Fig. 9.

haben. Denn die zwischen G und A durch Elektronenstoß in großen Mengen erzeugten positiven Ionen strömen langsam zur Kathode hin und begegnen dabei den von der Kathode kommenden noch nicht bis zur Anregungsspannung beschleunigten Elektronen. Child hat auch bereits darauf hingewiesen, daß man in der Umgebung eines durch ein verdünntes Gas hindurchgeschickten und dieses zur Lichtemission anregenden Elektronenstrahlbündels kein Leuchten beobachtet, obwohl gerade dort eine Wiedervereinigung zwischen den im Bündel erzeugten Elektronen und Ionen — die durch Diffusion nach allen Seiten sich ausbreiten — zu erwarten wäre. Auf denselben Befund haben Franck und Jordan (12) aufmerksam gemacht. Versuche des Verfassers (gemeinsam mit H. Straehler), die eine genauere Analyse des Leuchtens in der Umgebung eines durch Blenden scharf begrenzten Elektronenstrahles zum Ziel hatten, haben dies bestätigt und haben bisher jedenfalls auch keinen Anhalt dafür gegeben, daß außerhalb der geometrischen Strahlenbahn ein mit dem Stoßleuchten im Strahl an Intensität vergleichbares Leuchten auftritt, das nicht zwanglos durch Nebeneffekte zu erklären wäre (seitliche Ablenkung der Strahlelektronen, Anregung durch metastabil angeregte, aus dem Bündel herausdiffundierende Atome u. dgl.). Auch weitere (ebenfalls unveröffentlichte) Versuche über die Wirkung eines elektrischen Querfeldes, wobei die Ablenkung des Elektronenstrahls durch ein senkrecht zum Strahl und zu dem elektrischen Querfeld stehendes Magnetfeld kompensiert wurde, haben bisher keinen Hinweis auf eine merkliche Beteiligung von Wiedervereinigungen an der Lichtemission geliefert. Versuche derselben Art hat unabhängig davon inzwischen Maxwell (18) wesentlich eingehender durchgeführt. Der von der Glühkathode G (Fig. 10) kommende Elektronenstrahl geht durch ein Blendensystem S_1, durchsetzt dann den eigentlichen Beobachtungsraum B und wird in einem Faradayzylinder F aufgefangen. Die Schärfe des Strahls wird erhöht durch ein longitudinales Magnetfeld; zwischen F und der Blende S_2 liegt eine beschleunigende Hilfsspannung, um die

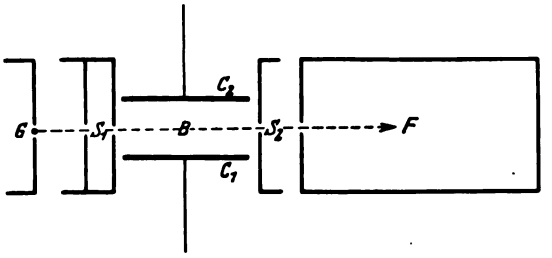


Fig. 10.

Rückdiffusion von Sekundärelektronen in den Beobachtungsraum zu verhindern. Beobachtet wird die Lichtemission in B und zwar sowohl wenn B feldfrei ist als auch wenn zwischen den Kondensatorplatten C_1C_2 ein Querfeld von solcher Stärke (maximal 200 Volt/cm) liegt, daß Sättigungsstrom fließt, daß also alle Wiedervereinigungen verhindert werden. Die Versuche wurden angestellt in Quecksilberdampf von 0,001 mm Druck mit Elektronenstrahlgeschwindigkeiten von einigen hundert Volt und ergaben, daß die Intensität der Linien des Bogenspektrums — die allein hier interessieren — durch das Querfeld nicht merkbar verringert wird.

6. Die Vorgänge in der positiven Säule.

Zu den Versuchen mit negativem Ergebnis sind vor allem auch die bis jetzt zwar z. T. nur theoretischen und indirekten Schlüsse zu rechnen, in denen die Lichtemission der positiven Säule der Glimmentladung als in der Hauptsache durch Elektronenstoß unmittelbar erregt erwiesen und das Fehlen einer merklichen Wiedervereinigung überhaupt postuliert wird. Für die Lichtemission haben Langmuir und dann Compton, Turner und Mc Curdy darauf hingewiesen (13), daß in der Säule der regulären Glimmentladung ein Wiedervereinigungsleuchten neben dem Stoß-

Digitized by Google

leuchten quantitativ keine Rolle spielen kann oder genauer gesagt, daß es jedenfalls nicht möglich ist, zugleich das Leuchten der Säule und des negativen Glimmlichts als in der Hauptsache durch Wiedervereinigungen bedingt zu deuten. Der Gedankengang, der zu diesem Schluß führt, ist im wesentlichen der folgende: Aus Messungen mit Langmuir-Sonden läßt sich in bekannter Weise auch die Raumdichte n_- und n_+ der Elektronen und der positiven Ionen finden und derartige Messungen haben nun (vgl. Fig. 11 nach Compton, Turner und Mc Curdy und S. 340) ergeben, daß im negativen Glimmlicht n_- und n_+ um ein bis zwei Größenordnungen größer ist als in der Säule. Wenn nun, wie die genannten Forscher annehmen, die Zahl der Wiedervereinigungen proportional dem Produkt der Trägerdichten ist, und wenn im Glimmlicht und in der Säule das Leuchten im wesentlichen als ein Wiedervereinigungsleuchten anzusehen wäre, müßte das Glimmlicht 100- bis 1000mal heller sein als die Säule, eine Folgerung, die mit der Erfahrung durchaus nicht übereinstimmt (tatsächlich ist sogar meist die Säule heller als das Glimmlicht). Diese Schlußweise ist aber, in dieser Form wenigstens, in keiner Weise überzeugend, da von derselben Bedeutung für die Zahl der Wiedervereinigungen wie das Produkt der Trägerdichten die Relativgeschwindigkeit der Träger zueinander ist. Erst die weitere Feststellung, daß das Feld im Glimmlicht nicht ebenfalls größenordnungsmäßig größer ist als in der Säule, kann die obige Argumentation beweiskräftig machen. Aber in allen Fällen, in denen Sondenmessungen der Feldkraft mit dem genannten Ergebnis vorliegen — die nicht zu verallgemeinern nach allen Erfahrungen übrigens kein triftiger Grund vorliegen dürfte —, wird man tatsächlich zu der Folgerung gedrängt, daß das Leuchten der Säule und des Glimmlichts zugleich jedenfalls nicht als ein Wiedervereinigungsleuchten gedeutet werden kann. Insbesondere kann, wenn im Glimmlicht

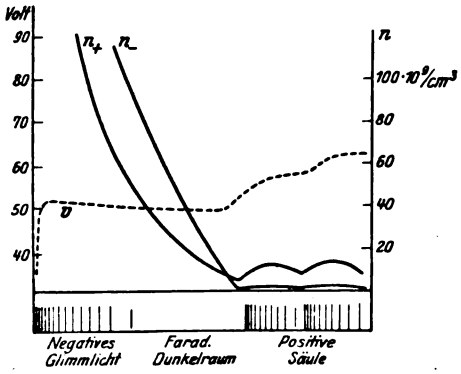


Fig. 11.

kein merkliches W-Leuchten angenommen wird, dies a fortiori auch für die Säule nicht angenommen werden. Nicht jedoch darf man den umgekehrten Schluß ziehen.

Für die Säule kann nun tatsächlich als erwiesen gelten, daß an der Lichtemission Wiedervereinigungen nicht in merklichem Maß beteiligt sind. Franck und Jordan (12) hatten bereits darauf hingewiesen, daß ein Wiedervereinigungsleuchten in Trägerwolken, die elektrischen Feldern ausgesetzt sind, wegen der vom Felde herrührenden ungerichteten Ionengeschwindigkeiten eine über die thermisch bedingte hinausgehende Linienverbreiterung zeigen müßte, die bisher in der Emission der Glimmentladungssäulen nicht gefunden worden ist. (Vgl. dazu S. 339.) Sie haben ferner darauf aufmerksam gemacht, daß mit zunehmendem Verhältnis des Quotienten Druck: Feldstärke die höheren Serienglieder im Verhältnis zu den ersten Gliedern schwächer werden und schließlich ganz verschwinden und daß auch dieser Befund nur bei Stoßleuchten, nicht aber bei Wiedervereinigungsleuchten zu verstehen sei.

Zu einem ebenfalls negativen Ergebnis ist Hayner (7) auf anderem Weg gekommen und hat aus ihren Beobachtungen am Quecksilberbogen geschlossen, daß der größte Teil der Lichtemission des Bogens (genauer gesagt, der positiven Säule des Bogens) durch Elektronenstoß und nicht durch Wiedervereinigung angeregt wird. Sie fand nämlich, daß das Bogenspektrum schon $5 \cdot 10^{-6}$ sec nach dem Anlegen der Zündspannung seine volle Intensität erreicht, während für die Funkenlinien dies erst nach $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ sec der Fall ist. (Diese letztere Zeitspanne ist erforderlich zur vollständigen Ausbildung der stationären Raumladungskonfiguration.) Da die Intensität der Funkenlinien cet. par. ein Maß für die Anzahl der vorhandenen Ionen ist, ist die Folgerung von Hayner in der Tat sehr beweiskräftig und vielleicht von allen bisher vorgebrachten überhaupt die überzeugendste.

Schon vorher hatte Child (19) darauf aufmerksam gemacht, daß die Helligkeit der Säule nicht, wie bei vorwiegendem Wiedervereinigungsleuchten zu erwarten wäre, dem Quadrat der Stromstärke, sondern ihrer ersten Potenz proportional ist. Obgleich wirklich zuverlässige Messungen der Helligkeit der Säule über ein genügend weites Gebiet der Versuchsbedingungen noch fehlen, ist die Arbeit von Child doch beachtenswert durch einen in ihr mitgeteilten Versuch, die Annahme eines Wiedervereinigungsleuchtens trotzdem aufrecht zu erhalten. Wenn auch dieser Versuch — es handelt sich um die Hypothese einer Anlagerung der Elektronen an die Gasteilchen mit dann erst folgender Wiedervereini-

Digitized by Google

gung zwischen Ionen, wie dies schon Holm in seiner Theorie des Glimmstroms angenommen hatte — heute kaum mehr als richtig angesehen werden kann, zeigt er doch die den meisten theoretischen Überlegungen über Gasentladungen leider immer noch anhaftende Unsicherheit und die aus der außerordentlichen Kompliziertheit der zu übersehenden Vorgänge entspringende Dehnbarkeit aller Deutungen.

Wir werden auf die Frage der Wiedervereinigungshäufigkeit in der positiven Säule sogleich weiter eingehen. Vorher ist aber noch eine Untersuchung von Ornstein, Burger und Kapuscinski (20) zu erwähnen, in der durch eine Verbindung von atomtheoretischen Überlegungen mit exakten Messungen zunächst einmal für einen speziellen Fall der Mechanismus der Säulenemission geklärt worden ist. Von den Ergebnissen

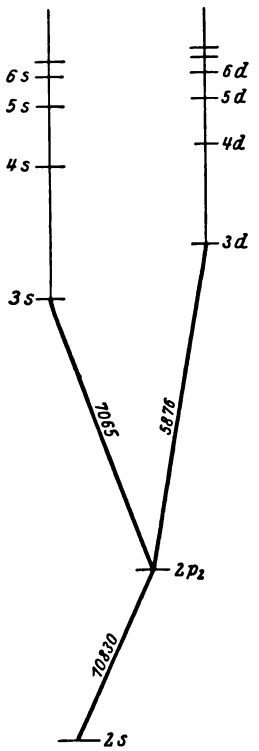


Fig. 12.

dieser Arbeit interessiert hier nur das folgende. Wenn man annimmt, daß das Leuchten nur durch Wiedervereinigung zwischen Elektronen und Ionen zustandekommt, so muß jeder Zustand der emittierenden Atome ebensooft aus energiereicheren Zuständen durch Ausstrahlung entstehen, wie er durch Ausstrahlung nach energieärmeren Zuständen verloren geht. Die Zahl Z der Übergänge im Atom, die mit der Emission der Frequenz ν verbunden sind, ist nun $Z = I/h\nu$, wo I die Intensität der emittierten Linie ist und ist also durch eine absolute Intensitätsmessung zu finden. Für reines Wiedervereinigungsleuchten müßte dann also sein

$$\sum_z Z = \sum_w Z$$

oder

$$Q = (\Sigma_z\, I/\nu) : (\Sigma_w\, I/\nu) = 1\,,$$

wo sich die Summe z auf alle zu dem betrachteten Zustand hinführenden, die Summe w auf alle von ihm wegführenden Übergänge bezieht. Je mehr sich Q (< 1) von dem Wert 1 entfernt, desto mehr wird im Emissionsmechanismus die Stoßanregung überwiegen. Kleine Werte von Q zeigen also an, daß die Stoßanregung die Hauptrolle spielt. Umgekehrt aber geben natürlich Werte von Q gleich oder nur wenig kleiner als 1 allein noch keinen Hinweis dafür, daß es sich vornehmlich um ein Wiedervereinigungsleuchten im eigentlichen Sinn handeln muß.

Die notwendigen Messungen haben die genannten Forscher für den $2p_2$-Zustand des Heliums-Tripletsystems durchgeführt. Wie die Fig. 12 an einem Ausschnitt aus dem bekannten Termschema zeigt, führt vom $2p_2$-Zustand weg nur der Übergang nach $2s$ (10830), zu ihm hin führen alle Übergänge von den ms und md Niveaus. Von diesen konnten jedoch nur erfaßt werden die beiden überwiegend stärksten $2p$—$3s$ (7065) und $2p$—$3d$ (5876), da diese allein thermoelektrisch gemessen werden konnten. Der Wert von

$$\frac{(I/\nu)_{7065} + (I/\nu)_{5876}}{(I/\nu)_{10830}}$$

stellt also vorläufig nur eine untere Grenze für Q dar; der Intensitätabfall in den Serien war jedoch

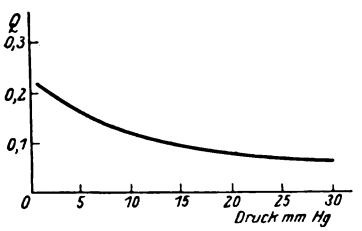


Fig. 13.

ein so steiler, daß sich der wirkliche Wert wahrscheinlich nur wenig über diese Grenze erheben wird. Bei höheren Drucken bis herab zu 7 mm diente als Entladungsrohr entweder ein gewöhnliches Geißlerrohr oder ein mit Glühkathode betriebenes Entladungsrohr, Lichtquelle war hier die positive Säule. Bei tieferen Drucken wurden Elektronen in eine zylindrische Anode hineingeschossen und das dort erregte Licht wurde durch einen achsialen Spalt beobachtet. Das Ergebnis ist in der Fig. 13 gezeichnet und zeigt,

Digitized by Google

daß in der Säule tatsächlich nur ein kleiner Teil der Gesamtemission einem Wiedervereinigungsleuchten zuzuschreiben ist. Bei den kleinsten Drucken wäre eine Ergänzung durch photographisch-photometrische Methoden wünschenswert und scheint auch in Aussicht genommen zu sein.

Von ganz anderer Seite her hatte sich schon vorher ebenfalls gezeigt, daß Wiedervereinigungen in der Säule keine große Rolle spielen können. Man kann nämlich aus der Abhängigkeit des Gradienten in der Säule von der Rohrweite und aus der Gültigkeit der Ähnlichkeitsgesetze schließen, daß die Säule die durch Elektronenstoß gebildeten Träger nur zu geringem Teil durch Wiedervereinigung im freien Gasraum verliert und daß der stationäre Zustand (d. h. das Gleichgewicht zwischen Trägererzeugung und Trägervernichtung) in der Hauptsache aufrechterhalten wird durch das Fortdiffundieren der Träger an die Wände des Entladungsraumes, wo dann erst die Neutralisation durch eine Wiedervereinigung vor sich geht. Es haben darauf Holm und der Verfasser zuerst hingewiesen und es ist dann Schottky gelungen, die Theorie in strengere mathematische Form zu bringen (21). Bis zu ganz sicheren quantitativen Folgerungen sind diese Überlegungen zwar noch nicht fortgeschritten, das genannte Ergebnis kann aber in der Hauptsache wohl als gesichert gelten. Abgesehen von den Ergebnissen der Schottkyschen Theorie, über die hier im einzelnen zu berichten zu weit führen würde, handelt es sich dabei um etwa den folgenden Grundgedanken. In geometrisch ähnlichen Entladungsgefäßen, im speziellen etwa in zylindrischen Rohren von verschiedenen Durchmessern, kann unter gewissen Bedingungen auch eine physikalische Ähnlichkeit herrschen derart, daß sich in homologen Punkten dieselben Vorgänge abspielen. Dies ist möglich, wenn die Gasdichte im umgekehrten Verhältnis zu den linearen Rohrdimensionen steht und die Entladungsstromstärke i dieselbe ist und zeigt sich z. B. darin, daß homologe Punkte dasselbe Potential besitzen. Ist g der Gradient in der Säule, r der Rohrradius, d die Gasdichte, so müßte also im Fall „ähnlicher" Entladungen eine Beziehung der folgenden Form zwischen diesen Größen bestehen

$$f(rg,\ rd,\ i) = 0.$$

Wesentlich ist nun, daß eine derartige Ähnlichkeit nur bestehen kann, wenn es einen letzten Endes für alle Vorgänge maßgebenden Faktor gibt, der mit der Gasdichte „transformierbar" ist, wie z. B. die Stoßgeschwindigkeit der Elektronen. Spielen also Vorgänge eine Rolle, die nicht in dem genannten Sinn transformierbar sind, wie etwa Wiedervereinigung, Anregung in Stufen u. dgl. so können die Ähnlichkeitsgesetze nicht gelten. Die Situation ist also die, daß man — nun sogleich spezialisiert auf die uns hier interessierende Wiedervereinigung — aus der Gültigkeit der Ähnlichkeitsgesetze auf das Fehlen einer merklichen Wiedervereinigung schließen kann; umgekehrt kann man aus dem Versagen der Ähnlichkeitsgesetze natürlich nicht eindeutig entscheiden, welcher Faktor die Ähnlichkeit stört und ob diese Störung nun gerade z. B. auf die Wiedervereinigung zurückzuführen ist. Die experimentelle Prüfung stößt allerdings auf erhebliche Schwierigkeiten, da die Ähnlichkeitsbetrachtungen gleiche Gastemperatur in den beiden Entladungen oder die Möglichkeit einer Reduktion auf gleiche Temperatur voraussetzen und nur dann an Stelle der Dichte der Druck gesetzt werden kann. Schon Holm konnte zeigen, daß für die positive Säule die Ähnlichkeitsgesetze z. B. in Wasserstoff gut erfüllt sind und Güntherschulze (22) hat neuerdings für die zweiatomigen Gase unter Berücksichtigung der Temperatureffekte eine Formel

$$g = C \cdot \frac{\lambda^{m-1}}{r^m}$$

ableiten können (in der λ die mittlere freie Elektronenweglänge ist) die den Ähnlichkeitsgesetzen entspricht. Für die einatomigen Gase (Edelgase und Quecksilber) hingegen haben sich deutliche, wenn auch kleine Abweichungen gezeigt.

Anschließend an diese Arbeiten über die Säule sind noch zu erwähnen die Beobachtungen von Güntherschulze (23) an einer besonders einfachen Form der Säule, die in sehr weiten Gefäßen sich ausbildet und in der üblichen Nomenklatur als „extrem flacher Rumpf" bezeichnet werden kann. Es handelt sich dabei im wesentlichen um zwei gegeneinander laufende Konvektionsströme, einen Elektronenstrom und einen Ionenstrom, die in relativ schwachen Feldern (Volt/Weglänge zwischen 0,03 in Argon bis 0,93 in Wasserdampf) strömen und hier im speziellen darum, daß dabei in den meisten Gasen keinerlei Lichtemission beobachtet werden konnte, mit Ausnahme natürlich je einer auf der Kathode und der Anode liegenden leuchtenden Schicht, in denen auch die erforderlichen Träger erzeugt werden.

7. Direkte Messung der Wiedervereinigung.

Alle Messungen des zeitlichen Abklingens der Restladungen nach dem Löschen einer Entladung können naturgemäß und bestenfalls nur zu oberen Grenzen für die Wiedervereinigungswahrscheinlichkeit führen. Den einzigen Versuch,

Digitized by Google

die Wiedervereinigung direkt zu messen, hat bisher Atkinson (24) auf Veranlassung von Franck unternommen; leider konnte dabei aber aus meßtechnischen Gründen ebenfalls nur eine obere Grenze für die Wiedervereinigungswahrscheinlichkeit festgelegt werden. Das Prinzip dieser Versuche besteht darin, Ionenstrahlen durch eine Wolke von Elektronen hindurchzusenden und festzustellen, wieviel Ionen dabei durch Wiedervereinigung ausscheiden. Die benutzte Apparatur ist in Fig. 14 schematisch gezeichnet in der

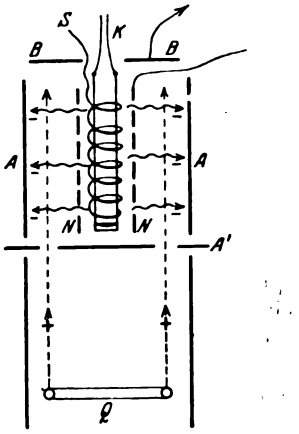


Fig. 14.

nach den Vorversuchen durchkonstruierten Gestalt; sie vermeidet störende Wandladungen, die anfangs alle Ergebnisse gefälscht hatten. Die Elektronen gehen aus von dem Glühdraht K, der zur Verkleinerung der ihn umgebenden negativen Raumladung mit der positiv geladenen Spirale S umgeben ist, werden zwischen S und dem Netz N verzögert und treten mit etwa 1 Volt Geschwindigkeit in den eigentlichen feldfreien Untersuchungsraum zwischen N und der Elektrode A ein. Die positiven Ionen werden erzeugt von der Cäsium-Eisenoxydanode Q nach Kunsmann und treten mit etwa 200 Volt Geschwindigkeit durch einen Ringschlitz in A' in den Beobachtungsraum. Gemessen wird der von B aufgefangene Ionenstrom (10^{-6}—10^{-7} Amp.) mit und ohne Elektronenstrom und zwar stets nach periodischer Abschaltung der Heizspannung mit einem rotierenden Schalter (80 Unterbrechg./sec). Die sorgfältig durchgeführte Diskussion der .Versuche ist in ihren Einzelheiten hier ohne Interesse. Das Ergebnis läßt sich dahin zusammenfassen, daß bei der bisher erreichten Genauigkeit der Strommessung ($^1/_5$ Proz.) keine Beeinflussung der Ionenstrahlen durch die Elektronenwolke festgestellt werden konnte. Aus den Versuchsdaten läßt sich hieraus berechnen, daß Cäsiumionen gegen Elektronen, deren Geschwindigkeit in der Mehrzahl kleiner als 1 Volt und fast durchwegs kleiner als etwa 3 Volt ist, mit einem Wiedervereinigungsradius kleiner als $7 \cdot 10^{-7}$ cm wirksam sind. Man kann mit dieser Zahlenangabe, da es sich dabei, wie gesagt, um eine obere Grenze handelt, allerdings nicht viel anfangen; wir kommen darauf übrigens im theoretischen Teil dieses Berichtes nochmals zurück. Es ist aber nützlich, zur Orientierung schon hier mit der von Atkinson erreichten oberen Grenze $7 \cdot 10^{-7}$ cm für den Wiedervereinigungsradius die Wirkungsradien des Cäsiumions zu vergleichen wie sie sich nach anderen Methoden ergeben haben. Nach einer Zusammenstellung von Ramsauer und Beeck*) liegen diese um mehr wie eine Zehnerpotenz tiefer, nämlich im Mittel bei etwa $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm.

III. Theoretische Betrachtungen.

8. Qualitative Überlegungen.

Solange nur einige der im Vorhergehenden beschriebenen negativen Ergebnisse bekannt waren und ein Wiedervereinigungsleuchten überhaupt noch in keinem Fall als mit Sicherheit nachgewiesen gelten konnte, hätte man denken können, daß zwar eine Wiedervereinigung zwischen Ionen und Elektronen stattfindet, daß aber dabei das Elektron stets oder mit weit überwiegender Häufigkeit in der innersten Quantenbahn eingefangen wird. Die Theorie gab zwar keinen vernünftigen Grund dafür an die Hand, jene Ansicht scheint aber doch von einigen an der Frage des Wiedervereinigungsleuchtens interessierten Physikern implizite gehegt worden zu sein. Durch den sicheren Nachweis positiver Ergebnisse ist die Situation natürlich sogleich eine andere geworden. Wir wissen nun, daß nicht nur unter geeigneten Bedingungen Anlagerungen freier Elektronen an Ionen stattfinden, sondern daß diese Anlagerungen auch in anderen als der innersten Bahn erfolgen, daß also die Seriengrenz-Kontinua und nachfolgend die anschließenden Teile des Bogenspektrums als ein Wiedervereinigungsleuchten emittiert werden können. Man steht also jetzt in Hinblick auf die Tatsache der teils positiven und der teils negativen Versuchsergebnisse der Fragestellung gegenüber: Unter welchen Bedingungen findet eine Anlagerung statt und mit welcher Häufigkeit findet sie in den einzelnen Quantenbahnen statt? Auch die erste dieser Teilfragen ist als eine durchaus quantitative aufzufassen, d. h. man wird die Frage genauer dahin zu formulieren haben, unter welchen Bedingungen die Anlagerung vergleichbar ist mit der Wirkung anderer trägervernichtender Prozesse und das Wiedervereinigungsleuchten

*) C. Ramsauer u. O. Beeck, Ann d. Phys. **87**, 1, 1928.

Digitized by Google

vergleichbar ist mit dem Stoßleuchten bzw. wann Wiedervereinigung und Wiedervereinigungsleuchten mit den benutzten Beobachtungsmitteln noch festgestellt werden können. Man wird also die negativen Versuche — die nun eigentlich von größerem Interesse sind als die positiven — nur noch in dem Sinn zu deuten geneigt sein, daß zwar auch bei ihnen tatsächlich Wiedervereinigungen und Wiedervereinigungsleuchten vorhanden waren, daß sie aber unter der Schwelle der Versuchsempfindlichkeit geblieben sind. Dann kann natürlich von Bedingungen, die den Vorgang der Wiedervereinigung überhaupt unmöglich machen und von einer scharfen Abgrenzung von Existenzbereichen des Wiedervereinigungsprozesses nicht mehr die Rede sein und man wird deshalb zunächst nach den Faktoren fragen müssen, die die Wiedervereinigung begünstigen bzw. hemmen.

Geht man die besprochenen positiven und negativen Versuche durch, so kann man die bestehenden Möglichkeiten sogleich stark einengen. Man wird nämlich sofort sagen können, daß für häufige Wiedervereinigungen zunächst einmal große Dichte der Elektronen und Ionen notwendig ist. Man findet dies bestätigt z. B. durch die von Paschen und Mohler gewählten Versuchsbedingungen und könnte andererseits vielleicht auch einige der negativen Versuche dadurch erklären. Man sieht aber sogleich auch, daß neben dieser selbstverständlichen notwendigen Bedingung noch eine andere, hinreichende, erfüllt sein muß. Denn es ist sonst z. B. nicht zu verstehen, daß zwar in der positiven Säule eines Metallbogens trotz der hohen Trägerdichte keine merkliche Wiedervereinigung stattfindet, wohl aber im Nachleuchten des aus ihm abgezapften Dampfes, in dem die Trägerdichten bestenfalls dieselben sein könnten wie in der Säule selbst. Die Diskussion der Nachleuchteversuche, insbesondere der unter Benutzung äußerer elektrischer Felder angestellten, zeigt bereits, daß die gesuchte hinreichende Bedingung in einer kleinen Relativgeschwindigkeit zwischen den Elektronen und den Ionen besteht und sie zeigt auch schon, daß die Wiedervereinigung offenbar außerordentlich empfindlich ist gegen äußere beschleunigende Felder. Schon Geschwindigkeiten von der Größenordnung 1 Volt genügen offenbar, um Wiedervereinigungen praktisch vollkommen zu unterdrücken.

Damit dürfte sich eine Reihe der zunächst überraschenden und sich scheinbar widersprechenden Ergebnisse zwanglos verstehen lassen. Insbesondere das Fehlen von Wiedervereinigungen in der positiven Säule, das sicher schon vielen Gasentladungs-Theoretikern Kopfzerbrechen gemacht hat, wird so ohne weiteres verständlich. Andererseits darf man jedoch nicht übersehen, daß damit durchaus nicht alle Schwierigkeiten überwunden sind. Spekulationen, die der Verfasser zur Erklärung gewisser Unstimmigkeiten zwischen den von verschiedenen Seiten ausgeführten Bestimmungen der Anregungsfunktionen bei höheren Geschwindigkeiten angestellt hat, müssen z. B. nun wahrscheinlich fallen gelassen werden (25). Bedenklicher ist es, daß man, wie wir eben sahen, einerseits dazu geführt wird schon sehr schwachen Feldern einen die Wiedervereinigungen und das Wiedervereinigungsleuchten stark unterdrückenden Einfluß zuzuschreiben, daß aber andererseits die bekannten Versuche mit künstlichen Dunkelräumen (26) und eigentlich alle Versuche, bei denen es sich um die Erzielung eines Sättigungsstromes in verdünnten Gasen (z. B. bei Ionisation durch Kanalstrahlen) handelt, auf eine erhebliche Unempfindlichkeit der Wiedervereinigung gegen elektrische Felder hinweisen. Erst in Feldern von der Größenordnung 100 Volt/cm kann nach diesen Versuchen die Wiedervereinigung praktisch unterdrückt werden. Eine Möglichkeit, diesen Schwierigkeiten zu entgehen, scheint eine von Franck (27) vorgeschlagene Hypothese zu geben. Er nimmt an, daß es neben der Wiedervereinigung von Ionen mit freien Elektronen noch eine Wiedervereinigung mit ihren eigenen Elektronen gibt, die sich bei der Ionisation mit einem Überschuß von kinetischer Energie vom Atomrest entfernen, dann aber unter Ausstrahlung der Überschußenergie und ehe sie sich noch aus dem Wirkungsbereich des Ions entfernt haben, auf eine geschlossene Quantenbahn zurückkehren. Franck hat auch bereits gezeigt, daß dieser Prozeß der Rückkehr halbfreier Elektronen eine erhebliche Wahrscheinlichkeit für sich hat. Diese Franck'sche Hypothese, die übrigens früher schon zur Deutung der sehr großen Wiedervereinigungskoeffizienten von positiven und negativen Ionen bei Ionisationen z. B. durch α-Strahlen in Form der Annahme einer sog. „Initial Recombination" eine Rolle gespielt hatte — die Initial Recombination hat sich dann allerdings als eine normale Wiedervereinigung bei der Ionisation in Kolonnen entpuppt — wurde auch von Maxwell zur Erklärung der S. 341 besprochenen Versuche am Elektronenstrahl-Leuchten herangezogen. Anschließend an die bisherigen Ergebnisse der experimentellen Bestimmung der Anregungsfunktionen von Bogenlinien weist Maxwell darauf hin, daß eine Anregung der Bogenspektren mit der beobachteten Intensität durch direkten Stoß der Elektronen von einigen hundert Volt Geschwindigkeit schwer verständlich ist. Als zu einer Möglichkeit zum Verständnis und zugleich zur Erklärung der gefundenen Unempfindlichkeit der Bogenlinien gegen ein äußeres Querfeld wird er zu der Annahme der Initial

Digitized by Google

Recombination im Sinne Francks geführt. Allerdings gibt es noch eine andere, von Maxwell ebenfalls angegebene Möglichkeit, die an eine z. B. von Chamberlin und Lindsay zur Deutung der L Absorptionsgrenze der schwereren Elemente diskutierte Platzwechselkombination der Atomelektronen anschließt.

Neben den speziellen Zielen, die Franck bei Aufstellung jener Hypothese im Auge hatte, läßt sich mit ihr vermutlich auch das einer Erklärung der Dunkelraumversuche und Sättigungsstromversuche erreichen; bestehen bleibt aber dann immer noch eine andere Schwierigkeit. Es bleibt nämlich unverständlich, warum die Versuche des Nachweises eines Wiedervereinigungsleuchtens in der Umgebung eines Elektronenstrahles negativ ausgefallen sind, insbesondere auch dann, wenn diese Versuche in einem feldfreien Raum ausgeführt wurden. Das Versuchsmaterial ist bisher allerdings noch so dürftig, daß man nur recht vorsichtig dazu Stellung nehmen kann; man könnte etwa an die folgenden beiden Möglichkeiten denken, um das Fehlen der Wiedervereinigung dicht außerhalb eines Elektronenstrahles zu verstehen. Da nämlich alle Beobachtungen an solchen Strahlen — soweit sie sich auf einen feldfreien Beobachtungsraum und nicht etwa auf die Verhältnisse in einem Bremsfeld beziehen — an Strahlen angestellt wurden, deren Geschwindigkeit weit oberhalb der Ionisierungsspannung lag, ist es möglich, daß die bei der Stoßionisation abgetrennten Elektonen die Atome (und den Elektronenstrahl) mit einer nicht zu vernachlässigenden Anfangsgeschwindigkeit verlassen. Dymond z. B. hat darauf bei seinen Streuversuchen in Helium hingewiesen[1]); er hat dann zwar auf Grund wellenmechanischer Überlegungen noch eine andere Deutung des von ihm beobachteten „Streukontinuums" gegeben, sieht aber seine Messungen und Ergebnisse selbst noch nicht als abgeschlossen an. Jedenfalls erkennt man nun die Wichtigkeit und Notwendigkeit, die Beobachtungen über die optische Schärfe von Elektronenstrahlen fortzusetzen, insbesondere an möglichst langsamen Strahlen. Eine zweite Möglichkeit zur Deutung der genannten negativen Befunde könnte man darin sehen, daß der Elektronenstrahl durch sein elektrostatisches Eigenfeld die durch Stoß erzeugten Elektronen radial mit nicht zu vernachlässigender Geschwindigkeit nach außen treibt. Eine Überschlagsrechnung zeigt aber, daß so unter den üblichen Versuchsbedingungen nur Elektronengeschwindigkeiten von viel weniger als 1 Volt entstehen können, die zur Erklärung des Fehlens eines Wiedervereinigungsleuchtens in der Umgebung des Strahls vermutlich nicht genügen.

1) E. Dymond, Phys. Rev. **29**, 433, 1927.

9. Theorien des Elektronenfangs.

Über derartige qualitative Überlegungen gehen nun eine Reihe von theoretischen Untersuchungen hinaus, die zwar zum eigentlichen Ziel die strengere Analyse des Gleichgewichtes zwischen Materie und Strahlung hatten, auf dem Weg dahin aber zwangläufig auch zu einer Untersuchung der Anlagerung von freien Elektronen an Atomreste geführt wurden. Denn jenes Gleichgewicht stellt sich ein zwischen der Strahlung auf der einen Seite und den von der Strahlung affizierten und dann ihrerseits strahlenden Atomen auf der anderen Seite, wobei neben der Absorption und Emission der Serienfrequenzen auch die Photoionisation und ihre Umkehrung, nämlich die Elektronenanlagerung unter Emission der Seriengrenzkontinua, eine wesentliche Rolle spielen. Man erkennt daraus auch bereits, daß es sich im wesentlichen bei diesen Untersuchungen um eine Weiterführung von Betrachtungen der Art handeln wird, wie sie einerseits Einstein in seiner bekannten Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes zuerst angestellt hat und wie sie andererseits in den quantentheoretischen Umdeutungen der klassischen Absorptions- und Dispersionstheorie durch Füchtbauer und Ladenburg eine Rolle spielen. So finden sich denn auch in den nun zu besprechenden Arbeiten zum Teil ganz dieselben Überlegungen und Formeln wie in jenen früheren Untersuchungen wieder.

Milne und Becker (28) haben (gleichzeitig und unabhängig voneinander) eine solche Theorie des Strahlungsgleichgewichtes entwickelt; wir wollen uns hier der Untersuchung von Milne anschließen, da sie gerade in den uns interessierenden Richtungen etwas weiter durchgeführt ist. Milne betrachtet ein in eine schwarze Hülle eingeschlossenes und mit ihr im Temperaturgleichgewicht stehendes Gas und formuliert die Bedingung für das thermodynamische Gleichgewicht durch eine Kombination der Formulierungen 1. für die thermische Ionisation und Anregung der Atome, 2. der Gleichhäufigkeit von Photoionisationen und Wiederanlagerung der Elektronen für jede Elektronengeschwindigkeit und 3. der Beziehung zwischen dem absorbierten $h\nu$ und der Geschwindigkeit des bei der Absorption abgetrennten Photoelektrons. Dabei erweist es sich ganz analog wie in der genannten Untersuchung Einsteins als notwendig, neben der gewöhnlichen Wahrscheinlichkeit für das Einfangen eines mit gegebener Geschwindigkeit und in gegebener Richtung auf ein positives Ion zufliegendes Elektron noch eine zusätzliche, der Strahlungsintensität proportionale Wahrscheinlichkeit einzuführen, um die zu berechnenden reinen Atomeigenschaften unabhängig von der Temperatur des Gases zu erhalten. Wir führen nun die Bezeichnungen ein:

Digitized by Google

N Anzahl der Atome in der Volumeinheit,
q_r statist. Gewicht des $r$ten Atomzustandes,
σ Symmetriezahl des neutralen normalen Atoms,
$I_\nu d\nu$ Intensität der Strahlung an der Stelle $\nu, \nu + d\nu$,
$\psi^r(\nu) I_\nu d\nu$ Wahrscheinlichkeit dafür, daß in der Zeiteinheit ein neutrales, im $r$ten Zustand angeregtes Atom im Strahlungsfeld durch Absorption eines $h\nu$-Quantums ionisiert wird,
$\psi_r(\nu) I_\nu d\nu$ die analoge Wahrscheinlichkeit für die Ionisation eines bereits $r$fach ionisierten Atoms,
v Elektronengeschwindigkeit relativ zu einem Atom oder Ion
$F(v)$ eine Funktion der Elektronengeschwindigkeit, die zur geometrischen Veranschaulichung des Einfangens dienen kann. Die einfachste Interpretation von F ist die, daß man $F(v) = {}^1/_2 s^2$ setzt, wo s der Radius des effektiven Atomquerschnitts ist, den ein Elektron von der Geschwindigkeit v durchdringen muß, damit es eingefangen wird. Ein oberer bzw. unterer Index r soll auch hier anzeigen, daß das Einfangen in die $r$te Quantenbahn des einfachen Ions geschieht (so daß also ein angeregtes neutrales Atom im $r$ten Zustand entsteht) bzw. daß sie geschieht seitens eines bereits $r$fach ionisierten Atoms (das also r-Elektronen verloren hat, so daß ein $r-1$-fach ionisiertes Atom entsteht).
m, c Elektronenmasse, Lichtgeschwindigkeit.

Dann läßt sich das Ergebnis der Untersuchung Milnes in den Gleichungen zusammenfassen:

$$\psi^r(\nu) = \frac{4\pi^2 m^2 \sigma v^2 \cdot F^r(v)}{q_r \cdot c} \left(\frac{c}{h\nu}\right)^3$$

$$\psi_{r-1}(\nu) = \frac{4\pi^2 m^2 \sigma_{r-1} v^2 \cdot F_r(v)}{q_{r-1} c} \left(\frac{c}{h\nu}\right)^3.$$

Der weitere Gedankengang ist, unmittelbar anschließend an diese Formeln, dann der folgende (wobei die Indizes vorläufig weggelassen seien). Wenn gerade die Frequenz ν_0 der Seriengrenze absorbiert wird, ist die Geschwindigkeit des ausgeschleuderten Photoelektrons null, d. h. es würde sein

$$\psi(\nu_0) = \text{const} \cdot \lim_{v=0} v^2 F(v)$$

Da aber erfahrungsgemäß die Absorption an und in der Nähe der Seriengrenze nicht verschwindend klein ist, kann auch

$$\lim v^2 F(v)$$

nicht null sein. Milne schließt daraus, daß auch noch für kleine Elektronengeschwindigkeiten angenähert gilt

$$F(v) = \frac{\text{const}}{v^2} = \frac{\mu}{v^2}$$

oder daß der für die Anlagerung von Elektronen maßgebende effektive Atomquerschnitt umgekehrt proportional dem Quadrat der Elektronengeschwindigkeit ist. Damit wird bereits die große Empfindlichkeit der Wiedervereinigungen gegen elektrische Felder verständlich.

Zur quantitativen Berechnung der Wiedervereinigungshäufigkeit $F(v)$ aus dieser Formel muß natürlich der Proportionalitätsfaktor μ bekannt sein, für den sich aus der obigen Herleitung ergibt

$$\mu = \psi(\nu_0) \frac{4\pi^2 m^2 \sigma}{q c} \left(\frac{c}{h\nu_0}\right)^3.$$

Es müßte also ψ bekannt sein und es entsteht vor allem die Frage, welche Möglichkeiten zu Aussagen über dies ψ vorhanden sind. Eine direkte befriedigende Berechnung im Rahmen der nichtwellenmechanischen Atomtheorie scheint nicht durchführbar zu sein, so daß nur andere indirekte Wege in Betracht kommen, die von gewissen, durch Messungen beschaffbaren Daten Gebrauch machen. Wir werden darauf in den nächsten Abschnitten zurückkommen; dort wird auch besser als hier Gelegenheit sein, auf die Unterschiede zwischen den einzelnen Theorien einzugehen.

Man kann aber auch umgekehrt verfahren und ψ darstellen als Funktion von ν mit Hilfe eines bekannten Ausdruckes für den Anlagerungsquerschnitt $s^2 = 2 \cdot F(v)$; dies wird sich später (S. 10) als wichtiges Hilfsmittel zur Prüfung der Theorien erweisen. Als Beispiel diene eine von Becker benutzte Formel

$$\psi(\nu) = \frac{1}{(\nu - \nu_0)\nu^3} \left(1 - \frac{(\nu - \nu_0)^2}{4\nu_0^2}\right) \cdot \text{const}$$

die aus dem Milneschen Ausdruck erhalten wird, wenn man aus den Kanalstrahlenmessungen von Rüchardt (S. 350) und der von ihm anschließend entwickelten Theorie den Ansatz übernimmt

$$s^2(v) = \frac{1}{v^4} \left(1 - \frac{m v^2}{4 V_j}\right)^2 \cdot \text{const} \quad (V_j = \text{Ionisierungsspannung})$$

Es ist kaum nötig darauf hinzuweisen, daß man natürlich mit derselben Berechtigung etwa die Ansätze von Kramers oder Eddington (S. 356) für $s^2(\nu)$ hätte benutzen können.

Auf anderem Weg, nämlich durch korrespondenzmäßige Betrachtungen, hat Kramers (29) eine Theorie des Elektronenfangs entwickelt. Wie solche Korrespondenzbetrachtungen hereinkommen können, kann man sich mit Atkinson (24) in roher Skizze folgendermaßen anschaulich klar machen: Das Elektron muß durch Strahlung

Digitized by Google

mindestens seine ursprüngliche kinetische Energie verlieren, damit es eingefangen werden kann. Die verlorene Energie erscheint aber einerseits quantenhaft im Seriengrenzkontinuum und ist andererseits, klassisch ausgestrahlt, bedingt durch die Beschleunigung des Elektrons infolge der Ionenanziehung, die ihrerseits abhängt von der Geschwindigkeit des Elektrons vor der Anlagerung und der Entfernung der ungestörten Bahn des Elektrons vom Kern. An dieser Stelle (vgl. dazu S. 356) ist nur der eine Teil der Untersuchung von Interesse, in der die Berechnung des für die Einfangung eines Elektrons von der Geschwindigkeit v in eine bestimmte Quantenbahn maßgebenden Wirkungsquerschnitts geleistet wird. Physikalisch ist der Grundgedanke der recht weitläufigen Rechnungen der folgende: Wenn ein Elektron in der Nähe eines Atomkerns vorbeifliegt, wird es in eine hyperbolische Bahn gebogen und fliegt unter Ausstrahlung eines Impulses um den Kern herum. Wenn die ausgestrahlte Energie klein ist gegen die kinetische Energie des Elektrons und wenn die Masse des Elektrons konstant angenommen werden kann, kann man in bekannter Weise die Ausstrahlung klassisch berechnen. Man findet dafür:

$$R = \frac{2\pi N^4 \cdot e^{10}}{c^3 \cdot m^4 p^5 \cdot v^5},$$

wo N die Atomnummer, e, m und v Ladung, Masse und Geschwindigkeit des Elektrons und p in üblicher Weise der kürzeste Abstand der verlängerten ungestörten Elektronenbahn vom Kern ist. Das klassische Spektrum ergibt sich in bekannter Weise durch die Zerlegung der Bewegung in harmonische Komponenten, es tritt aber für die Anwendung des Korrespondenzprinzips nun gegenüber der Sachlage bei periodischen Systemen eine Schwierigkeit dadurch auf, daß man nicht eindeutig sagen kann, welche Frequenz einen bestimmten Übergang des Elektrons vom freien in den gebundenen Zustand entspricht. Kramers hilft sich durch die hypothetische Annahme, daß das klassische und das quantentheoretische Spektrum an derselben Stelle enden — eine Interpretation korrespondenzmäßiger Betrachtungsweise, gegen die schon Wentzel (29) Bedenken geltend gemacht hat — und setzt dann an, daß ein bestimmtes Frequenzintervall im klassischen Spektrum korrespondiert mit dem Prozeß der Elektronenbindung in einer bestimmten stationären Quantenbahn. Mit anderen Worten: Wenn im klassischen Spektrum im Intervall ν, $\nu + d\nu$ die Energie $R \cdot P(\nu) d\nu$ ausgestrahlt wird und andererseits $q_r(\nu)$ die Wahrscheinlichkeit für eine Anlagerung in die $r$te Quantenbahn ist, bei der nach den üblichen Quantenregeln die Frequenz ν ausgestrahlt wird, soll im Mittel über viele derartige Prozesse gelten

$$R \cdot P \cdot \Delta\nu = q_r \cdot h \cdot \nu.$$

Die bereits erwähnte harmonische Zerlegung der Bewegung des Elektrons um den Kern liefert nun rein formal die Funktion P. Andererseits ist die Energie, mit der das Elektron in der $r$ten Bahn gebunden wird,

$$W = \frac{2\pi^2 N^2 e^4 m}{r^2 h^2}$$

und hieraus ergibt sich in Verbindung mit der Einsteinschen Frequenzbedingung das korrespondierende Frequenzintervall angenähert zu

$$\Delta\nu = \frac{4\pi^2 N^2 \cdot e^4 m}{r^3 h^3}.$$

Man kennt also nun alle Glieder auf der rechten Seite der Beziehung

$$q_r = \frac{R \cdot P \cdot \Delta\nu}{h\nu}.$$

Wenn man über den Stoßabstand p bei konstantem v mittelt — die aus der klassischen Rechnung gefundene Funktion P hängt natürlich außer von ν auch noch von p und v ab — erhält man als Endergebnis den Einfangquerschnitt in der Form

$$\beta_r(v) = 2\pi \int_0^\infty q_r p\, dp = \frac{128\pi^4 N^4 e^{10}}{3\sqrt{3}\, c^3 m h^4 r^3 \nu} \cdot \frac{1}{v^2},$$

worin ν und v verbunden sind durch

$$h\nu = \frac{2\pi^2 N^2 \cdot e^4 m}{r^2 h^2} + {}^1/_2\, m v^2.$$

Kramers hat selbst schon in einer eingehenden Diskussion auf eine Reihe von Vernachlässigungen in seinen Rechnungen hingewiesen. Immerhin wird die angegebene Endformel größenordnungsmäßig die Wirklichkeit richtig beschreiben und vor allem zeigen, daß der Einfangquerschnitt der Ionen mit zunehmender Elektronengeschwindigkeit rasch abnimmt. In erster Näherung gibt sie in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Untersuchungen von Milne und Becker ebenfalls Proportionalität mit dem reziproken Geschwindigkeitsquadrat.

Eddington (29) hat die Überlegungen von Kramers in einigen Punkten ergänzt; man findet bei ihm auch eine das Wesentliche in sehr anschaulicher und leicht verständlicher Form hervorhebende Darstellung der eben skizzierten Gedankengänge. Eine Rolle spielt dabei insbesondere die Einführung des „Guillotine-Effekts". Schreiben wir die Frequenzbedingung für den Einfangprozeß in der Form

$$h\nu = {}^1/_2\, m v^2 = W_r,$$

wo $-W_r$ die Energie der ($r$ten) Bahn ist, in der das Elektron eingefangen wird, und grenzen wir

Digitized by Google

mit Kramers die Energie dieser Bahn ein zwischen $W_1/(r+{}^1/_2)^2$ und $W_1/(r-{}^1/_2)^2$, so wird also die klassische Ausstrahlung bei einer Frequenz $\frac{{}^1/_2 mv^2 + W_1/(k-{}^1/_2)^2}{h}$ vollständig aufhören müssen je nach der Zahl k der bereits von Elektronen besetzten inneren Bahnen. „Die Guillotine fällt" und schneidet das Spektrum ab bei dieser Frequenz, die durch den Ionisationsgrad des einfangenden Atoms gegeben ist. Dies ist vor allem von Bedeutung für die Absorptionsverhältnisse in einem partiell ionisierten Gas, die ja im Mittelpunkt der astrophysikalischen Spekulationen Eddingtons stehen.

Zum Schluß seien noch zwei mechanische von Eddington und Rüchardt (30) entwickelte Theorien des Elektronenfangs erwähnt, die unmittelbar zu einem praktikablen Ausdruck für den Wiedervereinigungsquerschnitt $F(v)$ führen. Eddington geht aus von der allerdings zunächst recht willkürlich anmutenden Annahme, daß ein Elektron dann und nur dann eingefangen wird, wenn es „den Atomkern tatsächlich trifft". Dazu sei aber schon hier bemerkt, daß diese Annahme nachträglich gestützt wird durch eine aus ihr fließende und bei der quantitativen Nachprüfung an der Erfahrung bestätigte Folgerung. Es ergeben sich nämlich aus ihr — wenigstens im Rahmen der Eddingtonschen Theorie vom Aufbau der Sterne — für den mittleren Absorptionskoeffizienten der Sternmaterien Zahlenwerte, die gut übereinzustimmen scheinen mit auf anderem Weg erhaltenen Werten. Der von Eddington erhaltene Ausdruck für F lautet

$$F(v) = {}^1/_2 s^2 = \frac{Zb(d + {}^1/_2 Zb)c^2}{v^2},$$

wo Z die Atomnummer, d der Radius des Atomkerns und b die Konstante $e^2/mc^2 = 2{,}8 \cdot 10^{-13}$ cm ist. Der Gedankengang, der zu diesem Ausdruck führt (und zugleich zu der Proportionalität von F mit dem reziproken Quadrat der Elektronengeschwindigkeit) ist sehr einfach: Wenn ein Elektron mit der Geschwindigkeit v in Richtung auf den Rand einer „scheinbaren Zielscheibe" zufliegt, die mit dem Radius r um den Atommittelpunkt gelegt ist, so läßt sich die kürzeste Entfernung ϱ vom Kernmittelpunkt, die es auf seiner gekrümmten Bahn wirklich erreicht, aus dem Impulssatz, dem Energiesatz und der relativistischen Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenmasse ermitteln durch

$$r^2 = \varrho^2 + Zb(Zb + 2\varrho)\cdot\frac{c^2}{v^2}.$$

Wenn ϱ klein ist gegen r, kann man dafür schreiben

$$r^2 = Zb(Zb + 2\varrho)\cdot\frac{c^2}{v^2}.$$

Es ist dadurch also jeder scheinbaren Zielscheibe (r) eine kleinere „wirkliche" Zielscheibe (ϱ) zugeordnet und es liegt der Gedanke nahe, für ϱ den Radius des Atomkerns zu setzen, womit die obige Formel resultiert. Man wird dieser allzu primitiven Überlegung, deren Mängel auf der Hand liegen, natürlich a priori wenig Beweiskraft zubilligen wollen. Um die eingangs erwähnten tiefer liegenden astrophysikalischen Gründe übersehen zu können, die erst jenen Überlegungen einige Berechtigung geben können, ist es notwendig, wenigstens in den Grundzügen auf die in der Theorie Eddingtons über den Aufbau der Sterne entwickelten Zusammenhänge zwischen der Häufigkeit der Wiedervereinigungen und der „Durchsichtigkeit" der Sternmaterie einzugehen. Es ist zunächst sicherlich überraschend, daß es zwischen diesen scheinbar recht fremden Gebieten überhaupt Zusammenhänge gibt; sie sind aber sogar sehr enge und lassen sich wenigstens qualitativ — wie dies Eddington selbst in ganz reizender populärer Form gelungen ist[1]) — auch ohne Schwierigkeiten erkennen (vgl. S. 353).

Ausgangspunkt waren für Rüchardt die sehr sorgfältigen von ihm durchgeführten Messungen der mittleren positiven Umladungsweglänge von Wasserstoffkanalstrahlen in einer Reihe von Gasen (vgl. S. 354), die zu besonders einfachen Ergebnissen geführt hatten. Um die Abhängigkeit dieser Umladungsweglänge von der Kanalstrahlengeschwindigkeit, d. h. im Prinzip die Wahrscheinlichkeit als Funktion der Kanalstrahlengeschwindigkeit zu deuten, mit der ein Wasserstoffkern sich durch Anlagerung eines Elektrons neutralisiert, geht Rüchardt aus von der bekannten Bedingung dafür, daß die Bahn einer Masse m um ein anziehendes Zentrum geschlossen oder ungeschlossen ist. Ist e die Ladung des Elektrons, E die des Kerns und v die Elektronengeschwindigkeit relativ zum Kern in der Entfernung r, so ist die Bahn eine Ellipse, wenn

$$\frac{m}{2} v^2 < \frac{e \cdot E}{r^2}.$$

Identifiziert man den Wert von r, der eben noch dieser Bedingung genügt, mit dem Radius s des Anlagerungsquerschnitts, so ist dieser also gegeben durch

$$s^2 = \frac{2 \cdot e \cdot E}{m v^2}.$$

Eine Verfeinerung ergibt die weitere Annahme, daß Anlagerung aber überhaupt nur stattfinden kann, wenn $r > r_0$ ist, wo r_0 der Radius der innersten Quantenbahn ist. Man erhält dann für

1) A. S. Eddington, Sterne und Atome, Springer 1928.

Digitized by Google

s^2 den Wert

$$s^2(v) = \left(\frac{e \cdot E}{{}^1/_2 m v^2}\right)^2 - r_0^2,$$

wofür man mit der Ionisierungsspannung V_j auch schreiben kann

$$s^2(v) = \frac{1}{v^4}\left[1 - \left(\frac{m v^2}{4 V_j}\right)^2\right] \cdot \frac{4 e^2 \cdot E^2}{m^2}.$$

Auch diese recht primitive Theorie, in dem von einem Strahlungsverlust überhaupt nicht mehr die Rede ist, ist in erstaunlich guter Übereinstimmung mit der Erfahrung, worüber im letzten Abschnitt noch Näheres zu sagen sein wird (S. 354). Bemerkenswert ist, daß auch Überlegungen von Wentzel (31) zu einem nicht kreisförmigen, sondern ringförmigen Einfangequerschnitt geführt haben, wie er hier in Erscheinung getreten ist.

10. Zusammenhang zwischen Elektronenfang und makroskopisch beobachtbaren Vorgängen.

Soweit die im vorhergehenden Abschnitt besprochenen theoretischen Überlegungen nicht unmittelbar zu numerisch auswertbaren Ausdrücken für den elektronenfangenden Querschnitt führen, stellen sie Zusammenhänge her mit anderen, physikalisch wohldefinierten Größen, und es erhebt sich nun natürlich die Frage, welche Möglichkeiten zu einer experimentellen Erfassung des Elektronenfangs zur Verfügung stehen. Und zwar soll es sich, hinausgehend über die im ersten Teil dieses Berichtes erwähnten qualitativen, die Existenz von Wiedervereinigungen überhaupt anzeigenden Beobachtungen nun handeln um Möglichkeiten zu quantitativen Angaben. Wir wollen hier zunächst prinzipiell und allgemein diese Möglichkeiten kennen lernen und werden dann im nächsten Abschnitt das Zahlenmaterial selbst diskutieren.

Schreiten wir von direkten zu weniger direkten Methoden fort, so bietet sich zuerst die Möglichkeit, die Zahl der Wiedervereinigungen zu ermitteln aus der Intensitätsverteilung in den Seriengrenzkontinuas. Ist ν_0 die Grenzfrequenz, so ist $(\nu - \nu_0)$ ein Maß für die Geschwindigkeit des angelagerten Elektrons und andererseits $h\nu = \frac{m}{2} v^2 - h\nu_0$ die in jedem elementaren Anlagerungsakt emittierte Energie. Ist N_+ bzw. N_- die Konzentration der Elektronen bzw. der Ionen und bezeichnet man den effektiven Anlagerungsquerschnitt für ein Elektron von der Geschwindigkeit v in die Quantenbahn, die der $i$ten Serie entspricht, mit $s^2(\nu_i, v)$ so ist die Intensitätsverteilung gegeben durch

$$J(\nu)\, d\nu = \text{const} \sum_{\nu_i} N_- \cdot N_+ \cdot v \cdot s^2(\nu_i, v) \cdot \nu^{-1} d\nu.$$

Die Geschwindigkeiten der Ionen sind praktisch zu vernachlässigen, die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen steckt aber implicite auch noch in N_-, woraus sogleich die bei einer tatsächlichen Auswertung dieser Gleichung sich ergebenden Schwierigkeiten ersichtlich werden.

Ein zweiter, schon weniger direkter Weg führt über die theoretische Beziehung zwischen Anlagerungsquerschnitt und Photoionisation. Beschränken wir uns zunächst auf die Anlagerung eines Elektrons an ein einfach geladenes Ion in den Grundzustand, da dies der experimentell wichtigste Fall ist und zudem keine prinzipielle Beschränkung der Allgemeinheit mit sich bringt, so ist ψ die Einsteinsche Übergangswahrscheinlichkeit eines Atomelektrons aus dem Grundzustand in den freien Zustand infolge der Absorption eines Quants $h\nu$ (Photoionisation) und es ist aus dem inversen Prozeß der Anlagerung die Verbindung dieser Frequenz ν mit der Elektronengeschwindigkeit v gegeben durch

$${}^1/_2 m v^2 = h\nu - e \cdot V_j = h\nu - h\nu_0,$$

wo V_j die Ionisierungsspannung bzw. ν_0 die Frequenz der entsprechenden Seriengrenze ist. Ist ferner s^2 der effektive Einfangequerschnitt, so ist allgemein der Zusammenhang zwischen ψ und s^2 zu schreiben in der Form

$$\psi(\nu) = s^2 \cdot \frac{\nu - \nu_0}{\nu^3} \cdot \text{const},$$

die nun von zwei Seiten her betrachtet werden kann. Man kann entweder s^2 durch irgendeine der früher angegebenen theoretischen Spekulationen — eine experimentelle Bestimmung kommt dabei bis jetzt noch nicht in Frage — gegeben denken und dann die obige Gleichung als Gleichung für $\psi(\nu)$ auffassen. Dies letztere ist deshalb von Bedeutung, weil es prinzipiell die Richtigkeit der verschiedenen Einfangetheorien wenn auch nicht hinsichtlich der Absolutwerte von s^2, so doch hinsichtlich der funktionellen Abhängigkeit des Einfangequerschnitts $s^2(v)$ von der Elektronengeschwindigkeit v zu überprüfen gestattet lediglich auf Grund einer Kenntnis der funktionellen Abhängigkeit des ψ von ν, d. h. also lediglich auf Grund z. B. von Relativmessungen der Ausbeute der Photoionisation. Zur Absolutbestimmung der Größe des Einfangequerschnitts ist freilich auch die absolute Messung von ψ erforderlich (vgl. S. 355). Andererseits kann man aber auch auf weitere theoretische Spekulationen verzichten und allein aus der angegebenen allgemeinen Beziehung — in der nur die nach Ein-

Digitized by Google

steins Vorgang durchgeführte statistische Analyse des Gleichgewichts zwischen Strahlung und Materie steckt — und mit Hilfe der Frequenzbedingung $s^2(\nu)$ aus $\psi(\nu)$ erhalten. Dies geht entweder unmittelbar auf Grund von photoelektrischen Messungen, die jedoch nicht nur recht schwierig sind, sondern wegen einer Reihe unvermeidlicher Nebeneffekte vorläufig auch stets wenig genau sind. Eleganter ist ein zweiter Weg, der lediglich optische Messungen notwendig macht, weil er auf dem Zusammenhang zwischen ψ und dem Absorptionskoeffizienten beruht. Qualitativ ist dieser Zusammenhang sofort ersichtlich, wobei es sich natürlich um die Absorption von Frequenzen jenseits der Seriengrenze handelt; quantitativ ist die nötige Vorarbeit auch bereits geleistet durch die quantentheoretische Berechnung des — in der üblichen Weise durch ein Exponentialgesetz definierten — Absorptionskoeffizienten, wie sie zuerst von Füchtbauer durchgeführt wurde. Für den Grundzustand und wenn tatsächlich praktisch alle Atome im Grundzustand sind, lautet (vgl. z. B. Milne) die eindeutige Beziehung zwischen dem monochromatischen Absorptionskoeffizienten $k(\nu)$ und der Übergangswahrscheinlichkeit $\psi(\nu)$

$$k(\nu) = \frac{h\nu}{4\pi m'} x \cdot \psi(\nu) \quad (m' = \text{Masse des Atoms})$$

x (das hier gleich 1 zu setzen ist) ist dabei allgemein der Bruchteil der Atome, die für den Absorptionsakt in Betracht kommen. Handelt es sich um Absorption nicht vom Grundzustand aus oder in einem bereits merklich vorangeregten Gas, so wird die Sachlage formal wesentlich komplizierter und die Methode wird für unsere Zwecke sogar an sich unbrauchbar, da die Beziehung zwischen k und ψ_r nicht mehr eindeutig bleibt. Benutzen wir z. B. die Formeln der Theorie von Milne, so ist mit dem aus ihr folgenden Ausdruck für ψ

$$k(\nu) = \frac{\pi^2 m^2 v^2 \cdot F(v)}{m'} \left(\frac{c}{h\nu}\right)^2 \cdot \frac{\sigma \cdot x}{q}$$

wo nun wie früher allgemeiner x, q und F mit dem Index r versehen zu denken sind. Man kann dann aus diesem „monochromatischen" Absorptionskoeffizienten, der sich nur auf die Absorption aus dem $r$ten Zustand bezieht, den „totalen monochromatischen" Absorptionskoeffizienten $k(\nu)$ eines gegebenen Materials für eine bestimmte Frequenz finden, wenn man über alle Zustände r summiert für die $V_{jr} > h\nu$ ist. Diese Summation läßt sich aber nur durchführen, wenn $F(v)$ dasselbe ist für alle r, wie dies z. B. der Fall sein würde nach der S. 350 genannten Eddingtonschen Kernstoßtheorie. Denn nur dann erhält man einfach

$$k(\nu) = \frac{\pi m^2 v^2 F(v)}{m'} \left(\frac{c}{h\nu}\right)^2 \sum \frac{\sigma_r x_r}{q_r}.$$

Etwas weitläufiger ist die Berechnung des durch

$$\bar{\bar{k}} = \int_0^\infty k(\nu) I_\nu d\nu : \int_0^\infty I_\nu d\nu$$

definierten „mittleren Absorptionskoeffizienten", der in astrophysikalischen Überlegungen eine wichtige Rolle spielt. Milne hat auch diese Rechnungen durchgeführt für den astrophysikalisch interessierenden Fall eines mit Planckscher Strahlung im Gleichgewicht stehenden ionisierten Gases von der Temperatur T, in dem der Elektronendruck P_e herrscht und hat als Endergebnis gefunden

$$\bar{\bar{k}} = \frac{P_e}{(RT)^{1/2}} \cdot \frac{15 c^2 h^3}{2\pi^4 m'} \left(\frac{m}{2\pi}\right)^{1/2} \cdot v^2 \cdot F(v) \cdot \sum_{r=1} x_{r+1} \cdot \xi(V_{rj}/KT),$$

wobei zur Abkürzung eingeführt ist

$$\xi(z) = e^z \cdot \int_z^\infty \frac{y\,dy}{e^y - 1}$$

Bemerkt sei dazu, daß eine Abschätzung des Faktors $\Sigma x_{r+1} \cdot \xi$ von Milne ebenfalls durchgeführt wurde und etwas größere Werte ergeben hat als ein von Eddington benutzter Wert (= 2,7).

Die einschlägigen Überlegungen von Kramers stimmen mit denen von Milne überein und führen, wenn man nur $F(v)$ ersetzt durch β, zu derselben Formel für den monochromatischen Absorptionskoeffizienten.

Auf etwas anderem Weg hat Eddington den Zusammenhang zwischen Elektronenfang und Absorption abgeleitet. Wie Milne gezeigt hat, ist die Endformel für $\bar{\bar{k}}$ aber bis auf die bereits genannte Verschiedenheit des letzten Faktors dieselbe und diese Verschiedenheit lediglich bedingt dadurch, daß Eddington von vornherein mit gewissen Mittelwerten der in die Rechnung eingehenden Größen operiert. Aber auch die Berechnung des Absorptionskoeffizienten ist bei Eddington nur Mittel zum Zweck. Was er letzten Endes erstrebt, ist, auf Grund gewisser Vorstellungen über den inneren Aufbau der Fixsterne Beziehungen zu finden zwischen den für das Sterninnere maßgebenden physikalischen Bestimmungsstücken und den für die Astronomen auf der Erde natürlich allein bestimmbaren und meßbaren bzw. errechenbaren Größen wie Leuchtkraft, Masse, Größe usw.; abgesehen von einer Reihe astrophysikalisch und kosmologisch bedeutungsvoller Folgerungen lassen sich mit Hilfe

Digitized by Google

derartiger Beziehungen dann auch die uns hier interessierenden physikalischen Vorgänge in der Sternmaterie in gewissem Umfang erfassen.

In einem nach Eddington aufgebauten Stern gibt es in statistisch stationärer Mischung neutrale Atome in allen möglichen Anregungszuständen, Ionen (d. h. also Atome, die ihre Elektronen zum mehr oder minder großen Teil verloren haben), freie Elektronen und Strahlung. Für die Strahlungsmenge, die aus dem Inneren des Sterns an dessen Oberfläche gelangt und dann der Beobachtung zugänglich in den Raum hinaus abströmt, ist maßgebend die Absorption im Sternkörper, die letzten Endes von den Atomen besorgt wird. Und zwar nur von den Atomen, die noch nicht alle Elektronen verloren haben; denn die Absorption ist hier gebunden an eine Photoionisation des Atoms. „Der entscheidende Punkt ist der, daß bei jedem Absorptionsvorgang der absorbierende Mechanismus zerstört wird und nicht wieder benutzt werden kann, bis er wieder hergestellt ist". Nun liegen die Dinge quantitativ nach Eddington ferner so, daß ein großer Teil der vorhandenen Atome ionisiert ist und daß deshalb die Wiederherstellung absorptionsfähiger Atome durch Elektronenfang eben die notwendige Voraussetzung für die Absorption ist, im Gegensatz zu den im Laboratorium realisierbaren Versuchsbedingungen, unter denen stets neben wenigen Ionen mehr wie genügend absorbierende atomare Gebilde vorhanden sind. Zu ergänzen ist diese Betrachtung noch durch den Hinweis, daß nach Eddingtons Theorie im Inneren der Sterne wegen der dort herrschenden außerordentlich hohen Temperaturen die Strahlungsfrequenzen sehr hohe, im Gebiet der Röntgenstrahlen liegende sind (deshalb Absorption = Photoionisation) und daß erst die an die Sternoberfläche „diffundierende" Strahlung entsprechend der nach außen abnehmenden Temperatur sich ebenfalls abkühlt und endlich den Stern als sichtbares Licht verläßt.

Die gar nicht einfache und überdies sehr weit in rein astrophysikalische Fragestellungen hineinführende quantitative Durchführung und Diskussion dieses Programms kann hier natürlich nicht reproduziert werden; es muß genügen, ohne nähere Begründung der Einzelheiten und unter Hinweis auf das Buch von Eddington das für uns Wesentlichste in den Endergebnissen zusammenzustellen. Wir zerlegen den ganzen Gedankengang dabei am besten in drei Schritte.

Der erste Schritt soll dazu führen, den Absorptionskoeffizienten der Sternmaterie in Zusammenhang zu bringen mit anderweitig festlegbaren Daten, so daß damit also eine Möglichkeit gegeben ist, diesen Absorptionskoeffizienten zahlenmäßig anzugeben. Als solche Daten bieten sich nach Eddington letzten Endes dar die Masse M(g) und die Gesamtstrahlung L (erg/sec) des Sterns, die sich aus den der Beobachtung zugänglichen Werten der Parallaxe, des Spektraltypus, der visuellen Helligkeit usw. finden lassen. Für die hellere Komponente der Capella, die im folgenden als konkretes Beispiel dienen soll, hat sich so z. B. ergeben:

$$M = 8{,}30 \cdot 10^{33}\ \text{g}$$
$$L = 4{,}8 \cdot 10^{35}\ \text{erg/sec}.$$

Die Theorie der polytropen Gaskugeln und Spekulationen über die Klasse der Polytrope und das Molekulargewicht der Sternmaterie liefern dann weiter die Dichte ϱ_c, den Druck P_c und die Temperatur T_c im Zentrum des Sterns. Zur Veranschaulichung mögen wiederum die Werte für Capella dienen:

$$\varrho_c = 0{,}1234\ \text{g/cm}^3,$$
$$P_c = 6{,}11 \cdot 10^{13}\ \text{Dyn/cm}^2,$$
$$T_c = 9{,}08 \cdot 10^{6}\ \text{Grad}.$$

Der gewünschte Zusammenhang zwischen k, L und M wird nun erhalten als eine Folge des für die astrophysikalischen Überlegungen Eddingtons überhaupt typischen Gedankens, daß für den Gleichgewichtsaufbau eines Stern-Gasballs der Strahlungsdruck eine wesentliche Rolle spielt. Mit Benutzung der Bezeichnungen in dem Buch von Eddington setzt sich der Druck P im Inneren der Gaskugel zusammen aus dem Gasdruck p_g und dem Strahlungsdruck p_R, so daß unter Einführung einer Hilfsgröße β

$$p_R = (1-\beta)\,P$$
$$p_g = \beta \cdot P$$

geschrieben werden kann. Eine weitere Hilfsgröße η werde eingeführt durch

$$\left(\frac{L}{M}\right)_r = \eta \left(\frac{L}{M}\right)_{\text{Oberfläche}}.$$

Dann kann man die Bedingung für hydrostatisches Gleichgewicht und für Strahlungsgleichgewicht — die letztere verbindet den Energiefluß nach außen mit dem Gradienten des Strahlungsdruckes und mit dem Absorptionskoeffizienten k — im Rahmen einer durch die Annahme $\eta k = \text{const} = k_0$ gegebenen Näherung in der Form schreiben

$$L/M = \frac{4\pi c G (1-\beta)}{k_0}$$

worin G die Gravitationskonstante ($6{,}66 \cdot 10^{-8}$ CGS Einheiten) ist. Führt man an Stelle der Konstanten k_0 noch den Absorptionskoeffizienten k_c im Mittelpunkt ein durch $k_c = \alpha k_0$, wo α eine von der Verteilung der Energiequellen im Inneren des Sterns abhängende Zahlengröße ist, so erhält man

$$L/M = \frac{4\pi c G (1-\beta)}{\alpha} \cdot \frac{1}{k_c}.$$

Digitized by Google

Kennt man α und β, so ist damit eine der quantitativen Prüfung zugängliche Formel für den Absorptionskoeffizienten k_c gefunden. Für die Capella ergibt sich (unter der Annahme, daß die idealen Gasgesetze gelten) für $(1-\beta)$ der Wert 0,283 und für α kann als ein recht plausibler Mittelwert der Wert 2,5 benutzt werden. Man erhält dann mit den anfangs angegebenen Werten von M und L für k_c den Wert 49,1.

Der zweite und der dritte Schritt enthalten nach den vorhergehenden Ausführungen nichts grundsätzlich Neues mehr. Sie bestehen in der Herstellung einer Verbindung zwischen Absorption und Elektronenfang, d. h. also letzten Endes in einer Berechnung des Einfangequerschnitts, und endlich in der numerischen Auswertung des Ergebnisses an Hand des astronomisch in der oben geschilderten Weise gefundenen Wertes für den Absorptionskoeffizienten. Wir haben also nur nötig, den Wert von k_c einzusetzen in eine der früher erhaltenen Formeln zur Berechnung von $v^2 \cdot F(v)$ bzw. $\beta(v)$; die jetzt mit k_c bezeichnete Größe ist dabei identisch mit der früher mit $\bar{k}$ bezeichneten, die ein Maß für die mittlere Absorption liefert.

11. Vergleich der Theorien und numerische Angaben.

Zum Schluß kehren wir zum eigentlichen Thema dieses Berichtes zurück und wollen auf Grund der von der Theorie gelieferten Verknüpfungen zwischen dem elektronenfangenden Querschnitt eines Ions und anderen der Messung bzw. unmittelbaren Berechnung zugänglichen Daten versuchen, nun quantitative Angaben über diesen Querschnitt zu erhalten. Bei kritischer Bewertung werden wir allerdings nicht verlangen können, dabei viel mehr als die Größenordnung richtig zu erhalten.

Den elektronenfangenden Querschnitt geben unmittelbar nur die Theorien von Kramers, von Eddington und von Rüchardt; es gelten diese Theorien aber nur für die Anlagerung an nackte Kerne, also für die jeweils höchstwertigen Ionen. Die Formel von Kramers enthält nur absolute Konstante und kann deshalb numerisch vollständig angeschrieben werden. Sie lautet, wenn man die Elektronengeschwindigkeit (V) in der üblichen Weise in Volt mißt, die Kernladung = Atomnummer mit Z und die Nummer der Quantenbahn, in der die Anlagerung erfolgt, mit r bezeichnet:

$$s^2 = \frac{10^{-20}}{V} \cdot \frac{Z^4}{r^3 (9{,}5\, Z^2/r^2 + 0{,}7\, V)}.$$

Die Formel von Eddington enthält den „Radius des Atomkerns". Setzen wir dafür im Anschluß an die gewöhnlich angenommene Größenordnung $Z \cdot 10^{-13}$, so lautet die Formel

$$s^2 = \frac{10^{-20}}{V} \cdot 2Z(Z + 0{,}7\, Z).$$

Als Beispiel diene die Anlagerung eines Elektrons an das Wasserstoff-Atomion in der zweiten Quantenbahn, entsprechend der Emission des Grenzkontinuums der Balmerserie. Man erhält mit $r = 2$ hierfür nach Kramers $s = 0{,}3 \cdot 10^{-10}/\sqrt{V} + 0{,}57\, V^2$ und nach Eddington $s = 2 \cdot 10^{-10}/\sqrt{V}$. Nach Kramers berechnete Absorptionskoeffizienten für Röntgenstrahlen stimmen mit den bisher gemessenen Werten soweit überein, daß man die Größenordnung von s^2, wie sie sich aus der obigen Formel ergibt, wohl für richtig halten darf. Die Formel von Eddington ist demgegenüber natürlich grundsätzlich sowohl wie quantitativ weniger gewichtig, wenn sie auch nach Eddington Rechnungen der Absorptionsverhältnisse im Innern der Sterne besser wiederzugeben scheint. Sie liefert nämlich z. B. für den Absorptionskoeffizienten im Mittelpunkt der Capella den Wert $k = 80$, der etwa 16mal größer ist als der nach Kramers berechnete und mit dem astronomisch ermittelten Wert 50 recht gut übereinstimmt. Eddington hat übrigens in seinem Buch diese Dinge bereits so eingehend diskutiert, daß man vorläufig auch bei kritischer Einstellung kaum etwas Wesentliches wird hinzufügen können.

Die Formel von Rüchardt lautet in derselben Bezeichnungsweise (V_{rj} = Ionisierungsspannung)

$$s^2 = \frac{2 \cdot 10^{-14}}{V^2} \cdot Z^2 \left[1 - \left(\frac{V}{2V_{rj}}\right)^2\right].$$

Sie weicht qualitativ und quantitativ von den beiden anderen Formeln ab; von Interesse ist, daß sie auf eine Grenzgeschwindigkeit $V = 2V_{rj}$

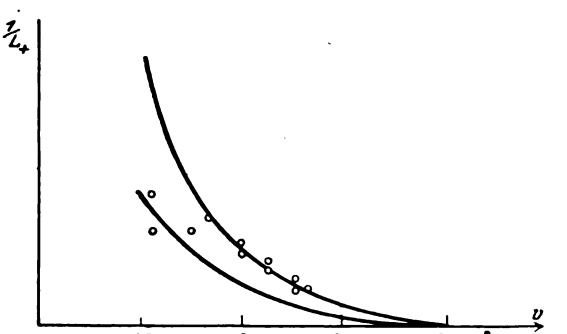


Fig. 15.

führt, oberhalb welcher überhaupt keine Anlagerung mehr stattfinden kann. Aber sie gibt, wie schon erwähnt, die Neutralisationswegläge von Wasserstoffkanalstrahlen recht gut wieder. In Fig. 15 sind die beobachteten Werte und die nach

Digitized by Google

der Formel berechneten eingetragen; die beiden theoretischen Kurven ergeben sich, je nachdem man annimmt, daß das H-Ion aus jedem getroffenen Molekül ein Elektron übernimmt oder daß es jedesmal zwei Elektronen und zwei Atomionen bildet, wodurch sich die Anlagerungswahrscheinlichkeit verdoppelt. Auch für α-Strahlen können die Verhältnisse durch Rüchardts Formel gut wiedergegeben werden.

Für den Fall der Anlagerung an einen nicht vollständig von den Elektronen befreiten Kern (Ionisationsgrad $j <$ Kernladungszahl Z) steht bisher nur die Formel von Milne zur Verfügung, die aber natürlich im Grenzfall auch die Anlagerung an einen nackten Kern umfaßt. Der in Laboratoriumsversuchen wichtigste Sonderfall dürfte der sein, daß ein Elektron sich — allgemein in der $r$ten Bahn — anlagert an ein einfach ionisiertes Atom und so das einwertige Atomion zurückverwandelt in ein neutrales angeregtes Atom. Wenn man wiederum die Elektronengeschwindigkeit V und die Ionisierungsspannung V_{j_r} des Atoms aus der $r$ten Bahn in Volt mißt, lautet dann die Formel von Milne mit den früheren Bezeichnungen

$$s^2 = \frac{6{,}7 \cdot 10^{-20}}{V} - (V_r + V)^3 \cdot \frac{\psi q_r}{\sigma_r},$$

worin insbesondere ψ die Wahrscheinlichkeit einer Photoionisation aus der $r$ten Bahn — in die dann umgekehrt auch die Anlagerung stattfindet — durch Absorption eines Quants

$$h\nu = (V_{j_r} + V)\, 1{,}6 \cdot 10^{-12}$$

ist. Nun ist freilich mit dieser Formel im allgemeinen nicht viel gewonnen. Denn sowohl die direkte Messung der Photoionisation wie auch

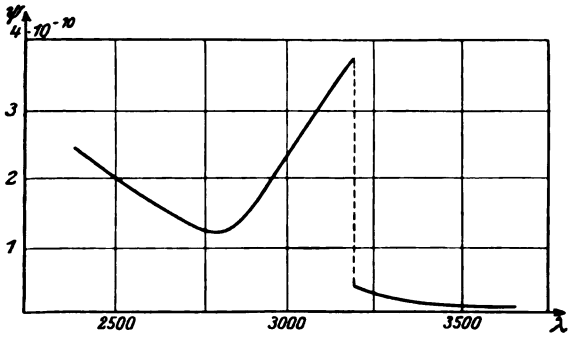


Fig. 16.

die Messung des monochromatischen Absorptionskoeffizienten und Berechnung von ψ daraus läßt sich nicht ausführen, wenn es sich nicht um den Grundzustand $r = 1$ des Atoms handelt.

Man ist also vorläufig prinzipiell beschränkt auf Aussagen über die Anlagerung in den Grundzustand. Die brauchbarsten Daten liegen hier vor in einer Arbeit von Little[1]), der die Wahrscheinlichkeit der Photoionisation an Cäsium absolut gemessen hat; Fig. 16 zeigt die von ihm erhaltenen Werte für $\psi(\lambda)$ in erzeugten Ionen pro Erg und Atom. Atkinson (vgl. dazu auch Mohler, Foote und Chenault (32)) hat einige Bedenken gegen die Genauigkeit der von Little angegebenen Werte geltend gemacht (Cs-Dampf zum Teil auch zweiatomig, Absorption durch Molekülbanden) und hat unter Berücksichtigung dieser Bedenken eine obere Grenze für den Anlagerungsquerschnitt abzuschätzen versucht; er findet so für eine Elektronengeschwindigkeit von $V = 1/15$ (Volt) die Größenordnung $s^2 = 10^{-22}$ (cm^2).

Quantitative Messungen der Absorption jenseits der Seriengrenze, die zu einer Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit dienen könnten, scheinen noch nicht vorzuliegen; einige Angaben und Literaturhinweise findet man in der Arbeit von Mohler, Foote und Chenault.

Neben den Absolutwerten der Einfangequerschnitte in bestimmte einzelne Bahnen sind nun noch von Interesse der totale Einfangequerschnitt und gewisse relative Angaben, worüber aus dem zur Verfügung stehenden Beobachtungsmaterial auch bereits einiges ausgesagt werden kann.

Zunächst ist hier zu besprechen die Durchführung des auf S. 351 bereits skizzierten Pro-

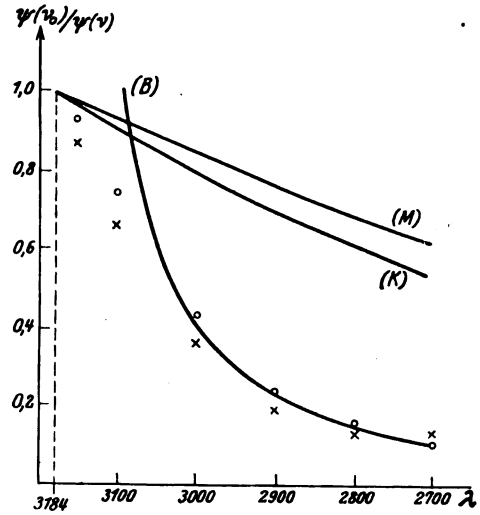


Fig. 17.

gramms, nämlich die Überprüfung der Einfangetheorien mit Hilfe von Relativmessungen der Photoausbeute $\psi(\nu)$ aus dem Grundzustand. Derartige Messungen haben Mohler, Foote und

1) E. M. Little, Phys. Rev. **30**, 109, 963, 1927.

Digitized by Google

Chenault (32) angestellt für Cäsium, dessen 1 *s*-Seriengrenze bei 3184 liegt. Sie haben die in Fig. 17 eingetragenen Punkte erhalten, und zwar die Kreise bei 230° C und die Kreuze bei 180° C.

M: nach Milne bzw. Eddington	s^2 prop. $\frac{1}{v^2}$	ψ prop. ν^{-3}
K: nach Kramers	s^2 prop. $\frac{1}{v^2 \cdot \nu}$	ψ prop. ν^{-4}
B: nach Becker bzw. Rüchardt	s^2 prop. $\frac{1}{v^4}\left[1 - \left(\frac{m v^2}{4 V_j}\right)^2\right]$	ψ prop. $\frac{1}{(\nu - \nu_0)\,\nu^3}\left[1 - \frac{(\nu - \nu_0)^2}{4\nu_0^2}\right]$

Damit kann man nun vergleichen den Gang von ψ mit ν, wie er sich aus der statistisch-thermodynamischen Beziehung zwischen ψ und s^2 ergibt, wenn man für s^2 einsetzt:

Der Vergleich ist in derselben Figur 17 durchgeführt und zeigt eine leider noch sehr unbefriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung auf. Zu bemerken ist dazu noch, daß zwischen 3050 und 2700 (entsprechend Elektronengeschwindigkeiten zwischen 0,15 und 0,5 Volt) der Ansatz s^2 prop. $1/v^4$ (wie er z. B. aus der Formel von Rüchardt folgen würde) die Beobachtungen am besten darstellt und daß in dem ganzen Intervall von der Seriengrenze bis 6200 sich eine empirische Formel der Art

$$\psi = \psi(\nu_0) \cdot e^{-a(\lambda_0 - \lambda)}$$

am besten bewährt hat. (Vgl. dazu auch die Bemerkungen von Lawrence (33)).

Einige Angaben über die relativen Werte von s^2_ν für verschiedene Einfangbahnen r hat Mohler in seiner schon S. 331 erwähnten Untersuchung der Grenzkontinua des Cäsiums mitgeteilt (vgl. dazu jedoch die Kritik von Atkinson); eine exakte Berechnung aus Intensitätsmessungen im Wiedervereinigungsspektrum scheitert vorläufig an der Unkenntnis der Verteilung der Elektronengeschwindigkeiten in den zur Anregung der Spektren dienenden Gasentladungen (vgl. S. 351) und an störenden Absorptionseffekten, so daß man lediglich grobe Abschätzungen vornehmen kann. Mohler gibt an, daß für Cäsium die Wiedervereinigung in den $2P$-Zustand etwa 100mal wahrscheinlicher ist als in den Grundzustand und auch in den nächsthöheren Anregungszustand etwas kleiner ist als in den $2P$-Zustand und daß die Relativwerte auch etwas von der Elektronengeschwindigkeit abhängen; Bedenken gegen diese Angaben hat bereits Atkinson geäußert.

Den Absolutwert des totalen Einfangequerschnitts hat Atkinson abzuschätzen versucht. (Da es unendlich viele Zustände gibt, in die eine Einfangung erfolgen kann, muß natürlich die Summenreihe der Einzelwahrscheinlichkeiten konvergieren, wenn überhaupt ein endlicher Totalquerschnitt resultieren soll.) Im Anschluß an die S. 345 genannten Messungen kommt er für $^1/_{15}$ Volt Elektronen durch Vernachlässigung aller höheren als etwa der ersten 100 Anregungszustände zu einer oberen Grenze für den totalen Einfangequerschnitt von der Größenordnung 10^{-18} (cm^2), also immer noch zu einem fast tausendmal kleineren Einfangeradius, als er bei der Genauigkeit jener Messungen experimentell hätte erfaßt werden können.

Anhang. Eine wesentliche Ergänzung haben die Theorien des Elektronenfangs neuerdings gefunden durch die Benutzung wellenmechanischer Ansätze (34). Diese auch nur in den wesentlichen Zügen darzustellen, würde hier zuviel Raum beanspruchen, wird aber hoffentlich von berufener Seite in einem späteren Bericht geschehen können; es muß genügen, auf den zusammenfassenden Bericht von Wentzel über die unperiodischen Vorgänge in der Wellenmechanik hinzuweisen und im übrigen lediglich über die Endergebnisse zu referieren, soweit sie im Zusammenhang mit den vorhergehenden Ausführungen stehen. Oppenheimer hat für den Einfangequerschnitt eines nackten Kerns gefunden, daß für sehr kleine Elektronengeschwindigkeiten s^2 mit abnehmendem v unendlich wird wie $^1/v^2$ und daß für große Elektronengeschwindigkeiten $s^2 = 10^{-18} \cdot Z^5 V^{-5/2}$ ist, wo V die Voltenergie der Elektronen und Z die Kernladungszahl ist. In der zweiten Arbeit hat Oppenheimer den Gang der Absorption mit der Wellenlänge in den Grenzkontinua der Wasserstoffatomserien untersucht. Nishina hat wahre Absorptionskoeffizienten im Röntgengebiet berechnet und zwar ebenfalls bis zu expliziten, für eine numerische Auswertung geeigneten Endformeln. Sugiura gibt für die Grenzkontinua der Wasserstoffserien ebenfalls die Unterlagen zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten und numerische Werte für die dispersionstheoretische Umdeutung der quantentheoretischen Ausdrücke.

Herrn J. Franck möchte ich auch hier für manchen wertvollen Hinweis danken.

Literaturangaben.

1) P. Paschen, Berl. Ber., S. 135, 1926.
2) F. L. Mohler, Phys. Rev. **31**, 187, 1928.
3) G. Herzberg, Ann. d. Phys. **84**, 553, 565, 1927; G. Mierdel, Ann. d. Phys. **85**, 612, 1928.

Digitized by Google

4) G. Balasse, C. R. **184**, 1002, 1320, 1927; ders. u. O. Goche, Bull. Belg. **12**, 385, 1926.
5) J. Stark, Ann. d. Phys. **14**, 506, 1904; ders. u. M. Reich, Physik. Zeitschr. **4**, 321, 1903; P. Lewis, Astrophys. Journ. **20**, 49, 1904; C. D. Child, Phys. Rev. **22**, 221, 1906; **4**, 387, 1914; Phil. Mag. **26**, 906, 1913; **37**, 61, 1919; W. Matthies, Ann. d. Phys. **30**, 688, 1909; Verh. D. Phys. Ges. **12**, 754, 1910; Ricker, Phys. Rev. **17**, 195, 1921; J. W. Strutt (Rayleigh), Proc. Roy. Soc. **88**, 110, 1912; **90**, 364, 1914; 91, 92, 1914; **94**, 88, 1918; **108**, 262, 1925; Le Radium **11**, 200, 1919; P. Phillips, Proc. Roy. Soc. **89**, 39, 1914; J. Franck u. W. Grotrian, Zeitschr. f. Phys. **4**, 89, 1921.
6) D. C. Child, Phys. Rev. **9**, I, 1917.
7) L. Hayner, Phys. Rev. **26**, 364, 1925; Zeitschr. f. Phys. **35**, 365, 1926.
8) C. Kenty, Phys. Rev. **32**, 624, 1928.
9) M. L. Pool, Phys. Rev. **30**, 848, 1927.
10) J. Evershed, Phil. Trans. **197**, 399, 1901; R. W. Wood, Phil. Mag. **18**, 530, 1909; W. H. Wright, Lick Obs. Bull. Nr. 291, 1917; Nature **8**, 10, 1920; J. W. Nicholson, Monthly Notic. **85**, 253, 1925; Ching Sing Yü, Lick Obs. Bull. Nr. 12, 1926; Stratton, nach Ornstein u. Minnaert (11).
11) Paschen (1), Herzberg (3); L. Ornstein u. M. Minnaert, Zeitschr. f. Phys. **43**, 404, 1927.
12) J. Franck u. P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen S. 98, 183; Handb. d. Phys., Bd. **23**, Nr. 10, 23.
13) I. Langmuir, Gen. Electr. Rev. **27**, 268, 1924; K. T. Compton, L. A. Turner u. W. H. Mc Curdy, Phys. Rev. **24**, 614, 1924; R. Seeliger, Physik. Zeitschr. **25**, 56, 1924; Zeitschr. f. Phys. **39**, 601, 1926; **41**, 535, 1927; R. Seeliger u. W. Lindow, Physik. Zeitschr. **26**, 393, 1925.
14) J. M. Dewey, Phys. Rev. **32**, 918, 1928.
15) z. B. A. Güntherschulze, Zeitschr. f. Phys. **33**, 810, 1925; **40**, 545, 1926; R. Seeliger, Ann. d. Phys. **59**, 613, 1919.
16) R. Holm u. Th. Krüger, Physik. Zeitschr. **20**, 1, 1919; vgl. R. Holm, Physik. Zeitschr. **25**, 516, 1924.
17) C. D. Child, Phys. Rev. **15**, 30, 1920.
18) L. R. Maxwell, Phys. Rev. **32**, 715, 1928.
19) C. D. Child, Phil. Mag. **27**, 278, 1914.
20) L. S. Ornstein, H. C. Burger u. W. Kapuscinski, Zeitschr. f. Phys. **51**, 34, 1928.
21) R. Holm, Physik. Zeitschr. **15**, 782, 1914; R. Seeliger, Physik. Zeitschr. **15**, 777, 1914; W. Schottky, Physik. Zeitschr. **25**, 342, 635, 1924; W. Schottky u. J. v. Issendorff, Zeitschr. f. Phys. **31**, 163, 1925.
22) R. Holm, Wiss. Veröff. d. Siemenskonzerns **3**, 159, 1923; A. Güntherschulze, Zeitschr. f. Phys. **41**, 718, 1927; **42**, 763, 1927.
23) A. Güntherschulze, Zeitschr. f. Phys. **22**, 70, 1924.
24) R. E. Atkinson, Zeitschr. f. Phys. **51**, 188, 1928.
25) R. Seeliger, Physik. Zeitschr. **25**, 56, 1924; J. Franck, Zeitschr. f. Phys. **47**, 509, 1928.
26) R. Holm u. Th. Krüger, Physik. Zeitschr. **20**, 1, 1919; R. Seeliger u. W. Lindow, Physik. Zeitschr. **26**, 393, 1925.
27) J. Franck, Zeitschr. f. Phys. **47**, 509, 1928.
28) E. A. Milne, Phil. Mag. **47**, 209, 1925; R. Becker, Zeitschr. f. Phys. **18**, 325, 1923.
29) H. A. Kramers, Phil. Mag. **46**, 836, 1923; G. Wentzel, Phys. Ber. **5**, 1458, 1924; Zeitschr. f. Phys. **27**, 257, 1924; A. S. Eddington, Der innere Aufbau d. Sterne S. 277, 284.
30) A. S. Eddington, Innerer Aufbau S. 304; Monthly Not. **83**, 32, 431, 1923; E. Rüchardt, Zeitschr. f. Phys. **15**, 164, 1923.
31) G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **15**, 172, 1923.
32) F. L. Mohler, P. D. Foote u. R. L. Chenault, Phys. Rev. **27**, 37, 1926.
33) E. O. Lawrence, Phys. Rev. **27**, 555, 1926; Phil. Mag. **50**, 345, 1925.
34) G. Wentzel, Physik. Zeitschr. **29**, 321, 1928; J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **31**, 349, 1928; Zeitschr. f. Phys. **41**, 268, 1927; G. Nishina, Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 6, 1928; vgl. Phys. Bericht. **9**, 1371, 1928; Y. Sugiura, Journ. d. Phys. **7**, 113, 1927.

(Eingegangen 21. März 1929.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Analyse von Absorptionskurven für allseitige Inzidenz inhomogener Strahlung bei ebenen Grenzflächen.

Von H. Hellmann.

Im Zusammenhang mit den neueren Messungen der Intensität der Höhenstrahlung in großen Tiefen von E. Regener[1]) entstand das Bedürfnis nach einer bequemen Methode zur rechnerischen Analyse der Absorptionskurven unter der Annahme allseitiger Inzidenz der Strahlung.

1) E. Regener, Naturwissenschaften **17**, 183, 1929.

Die zuletzt von Millikan[1]) angewandte Methode des Ausprobierens ist recht mühselig, zumal dann, wenn man die ganze Analyse mit verschiedenen Annahmen über die Restionisation durchführen muß. Aus den Regenerschen Messungen in großen Tiefen ergibt sich nämlich, daß keineswegs die härteren Komponenten in etwa 250 m Tiefe schon verschwunden sind, was nach den von Millikan mitgeteilten Meßergebnissen zu erwarten gewesen wäre. Solange die Messungen nicht auf noch größere Tiefen ausgedehnt

1) R. A. Millikan und G. H. Cameron, Phys. Rev. **31**, 921, 1928.

Digitized by Google

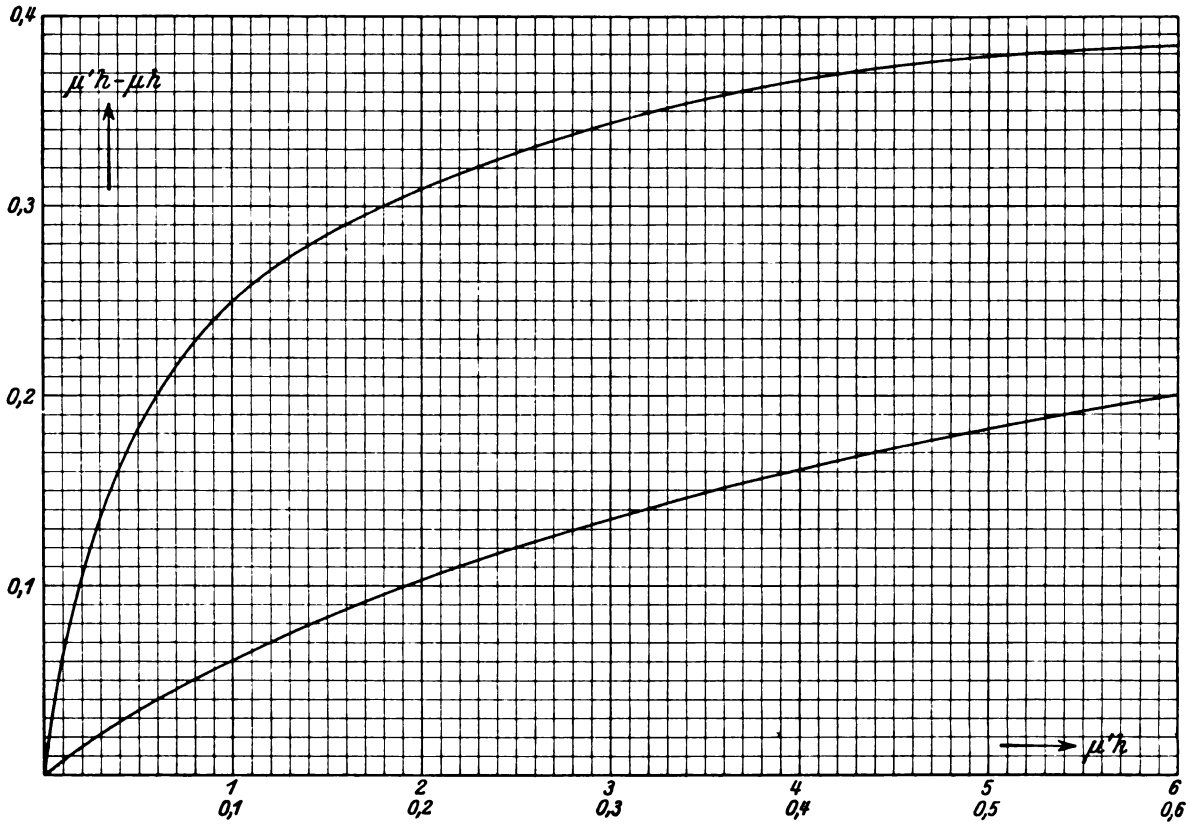


Fig. 1.

werden, muß man sich damit begnügen, durch Ausprobieren den plausibelsten Wert für die Restionisation zu gewinnen, was eben für jede Annahme der Restionisation eine vollständige Analyse der gemessenen Kurve nach den verschieden harten Komponenten erfordert.

Das benutzte Verfahren schließt sich möglichst eng an das übliche graphische Verfahren bei der Annahme einseitiger Inzidenz an.

Bei senkrechter Inzidenz und homogener Strahlung erhält man bei Auftragen der Logarithmen der Intensität als Funktion der Tiefe h eine Gerade mir der Neigung μ. Die Abnahme der Intensität geht dann nach dem Gesetz $J = J_0\, 10^{-\mu h}$, wenn man dekadische Logarithmen auftrug.

Es soll im folgenden stets mit den so definierten Absorptionskoeffizienten gerechnet werden. Dadurch wird die rechnerische Ableitung der benutzten Beziehungen etwas weniger elegant; aber die Verwendung von dekadischen Logarithmen bedeutet, wenn viele Kurven analysiert werden müssen, eine praktische Erleichterung. Am Schluß des rechnerischen Verfahrens kann man durch Multiplikation der gefundenen μ-Werte mit ln 10 leicht wieder zu den üblichen durch $J = J_0\, e^{-\mu h}$ definierten Koeffizienten $\bar{\mu}$ übergehen.

Bei allseitiger Inzidenz entsteht auch bei homogener Strahlung bei logarithmischer Auftragung der Intensität als Funktion der Tiefe eine gekrümmte Kurve. Berücksichtigt man, wie bei einseitiger Inzidenz, daß in großen Tiefen die härteste Komponente fast allein vorhanden ist, so braucht man zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten nur einen mathematischen Zusammenhang zwischen dem aus der Tangentenrichtung abgelesenen „scheinbaren" Absorptionskoeffizienten $\mu' = -\frac{d \log J}{d h}$ und dem wahren Absorptionskoeffizienten μ.

Für allseitige Inzidenz ist bekanntlich

$$J = J_0 \int_{\alpha=\frac{\pi}{2}}^{0} 10^{-\frac{\mu h}{\cos\alpha}}\, d(\cos\alpha)$$

oder mit Umnennung der Integrationsvariablen:

$$J = J_0 \int_{0}^{1} 10^{-\frac{\mu h}{x}}\, dx,$$

Digitized by Google

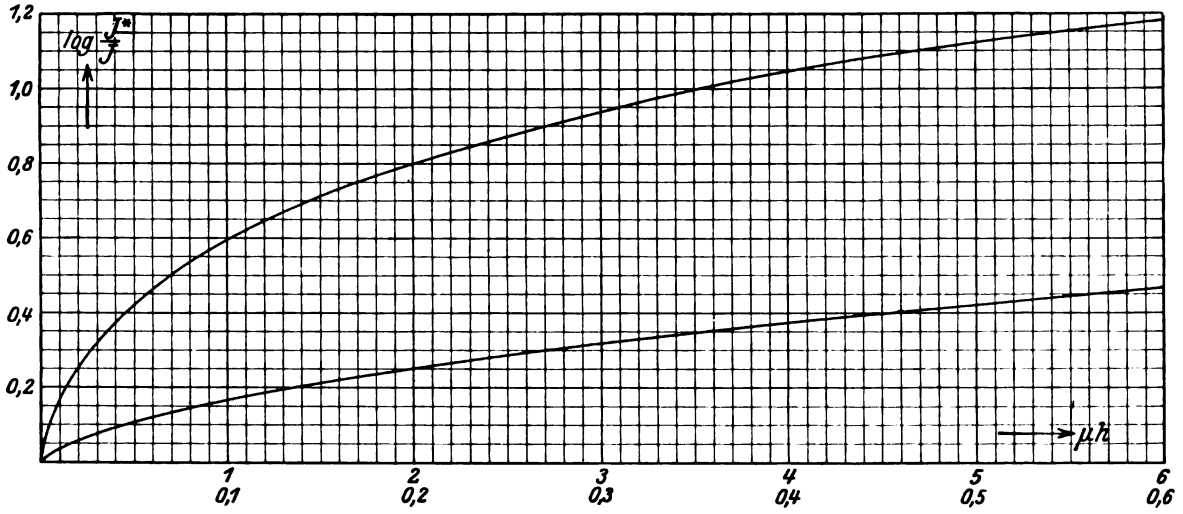


Fig. 2.

also

$$-\frac{d\log J}{dh}=\frac{\int_0^1 \frac{\mu}{x}\,10^{-\frac{\mu h}{x}}\,dx}{\int_0^1 10^{-\frac{\mu h}{x}}\,dx}.$$

Durch Einführung von $\frac{\mu h \ln 10}{x}=z$ und partieller Integration des Nenners gewinnt man:

$$-\frac{d\log J}{dh}=\mu\,\frac{\int_{\mu h\ln 10}^{\infty} e^{-z}z^{-1}\,dz}{10^{-\mu h}-\mu h\ln 10\int_{\mu h\ln 10}^{\infty} e^{-z}z^{-1}\,dz}$$

oder

$$\mu' h=\mu h\,\frac{\int_{\mu h\ln 10}^{\infty} e^{-z}z^{-1}\,dz}{10^{-\mu h}-\mu h\ln 10\int_{\mu h\ln 10}^{\infty} e^{-z}z^{-1}\,dz}.$$

Das vorkommende Integral das „Exponentialintegral" findet sich in Tabellen (Jahnke-Emde, Funktionentafeln S. 21, Meyer-Schweidler, Radioaktivität, Anh. Tab. I[1]), und so läßt sich leicht $\mu' h$ als Funktion von μh und damit auch $\mu' h$-μh als Funktion von $\mu' h$, wie in Fig. 1 dargestellt, gewinnen. Durch Subtraktion des aus der Fig. 1 zu entnehmenden Wertes von dem aus der Tangentenrichtung in der Tiefe h_1 ermittelten $\mu' h_1$ erhält man sofort μh_1 und μ.

Mit dem so gefundenen μ läßt sich die Kurve $J=J_0\int_0^1 10^{-\frac{\mu h}{x}}\,dx$ leicht bis zu $h=0$ nach oben fortsetzen. Nach Übertragung in die ursprüngliche J — h-Kurve im linearen Maßstab und Subtraktion läßt sich mit der verbleibenden Kurve dasselbe Verfahren zur Bestimmung der nächst weicheren Komponente durchführen. Zur Erleichterung der Extrapolation dient die Kurve Fig. 2, die $\log\frac{J^*}{J}$ als Funktion von μh liefert, wobei J^* die zu demselben Absorptionskoeffizienten und gleicher Anfangsintensität gehörende Intensität bei Annahme senkrechter Inzidenz bedeutet. Man addiert zu dem gemessenen $\log J$ das zu dem betr. μh_1 gehörige $\log\frac{J^*}{J}$ und zieht durch diesen Punkt die Gerade, die dem Absorptionskoeffizienten μ entspricht. So erhält man die Anfangsintensität dieser Komponente der Strahlung. Durch Subtraktion von $\log\frac{J^*}{J}$ von der Geraden für die Zwischenpunkte μh erhält man sofort den ganzen Verlauf der Kurve $J=J_0\int_0^1 10^{-\frac{\mu h}{x}}\,dx$, die der Komponente mit dem Absorptionskoeffizienten μ entspricht.

Bis auf die Eintragungen, die unter Benutzung der beiden Kurven Fig. 1 und Fig. 2 gemacht werden, ist das Verfahren identisch mit dem bei einseitiger Inzidenz benutzten und läßt sich fast mit dem gleichen Aufwand an Zeit und Mühe durchführen.

1) Für Benutzung der Tabelle I in Meyer-Schweidler, Radioaktivität, Anhang, sei hier darauf hingewiesen, daß der Wert des Exponentialintegrals $-Ei(-x)$ für $x=2{,}5$ in der neuen Auflage (1927) durch einen Druckfehler falsch angegeben ist. Er muß $2{,}491\cdot 10^{-2}$ heißen.

Digitized by Google

Für die vorhandene Lufthülle setzt man bei Absorptionsmessungen durch Wasser einfach die äquivalente Wasserschicht, da wegen der Härte der Strahlung μ praktisch identisch wird mit dem Streukoeffizienten, der in erster Näherung der Dichte proportional ist. Sonst würde an Stelle von μh $\mu h + \mu_2 h_2$ treten, wobei sich das zweite Glied auf Luft bezieht.

Es sei noch erwähnt, daß diese Rechnungen natürlich auch für den reziproken Fall, nämlich die Berechnung der Gesamtintensität hinter einer unendlich ausgedehnten Platte von der Dicke h bei einer punktförmigen Strahlungsquelle unmittelbar vor der Platte gelten. Für Absorptionskurven der Strahlung radioaktiver Präparate in einer entsprechenden Meßanordnung — die man z. B. bei schwachen Intensitäten gelegentlich vorteilhaft anwendet — können die berechneten Kurven von Nutzen sein.

Für den Hinweis auf die bei der Höhenstrahlung auftretenden Fragen und freundliche Ratschläge bin ich Herrn Prof. Dr. E. Regener sehr dankbar.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule, im März 1929.

(Eingegangen 3. April 1929.)

Über die „mechanische" Ionisation von Gasen durch extremen Druck bei beliebig tiefer Temperatur.

Von Wilhelm Anderson.

P. W. Bridgman hat die Meinung geäußert, daß beim Komprimieren eines Gases die „Quantenstruktur" seiner Atome einen zwar sehr großen, aber nicht unendlich großen Widerstand leiste: unter genügend hohem Druck müsse die „Quantenstruktur" zusammenbrechen[1]). Mit anderen Worten: jedes Gas kann auch bei tiefer Temperatur durch Druck allein ionisiert werden, wenn nur dieser Druck genügend hoch ist.

Wir wollen diese Frage hier eingehender untersuchen, und zwar von einem etwas anderen Standpunkt aus als Bridgman.

Zur Ionisation eines isolierten Atoms ist es notwendig, sein Elektron unendlich weit zu entfernen. Erst dann kann man sagen, daß das Atom sein Elektron verloren hat. Sollte aber unser Atom nicht isoliert sein, so braucht man das Elektron nicht bis zur Unendlichkeit zu entfernen, sondern nur bis zum „Wirkungskreis" irgendeines anderen Atoms, welches zufällig sein Elektron verloren hat. Auf diese Weise hat das erste Atom sein Elektron verloren und bleibt so lange ionisiert, bis es ein neues Elektron einfängt. Zur Ionisation eines Atoms in der Nachbarschaft anderer Atome ist offenbar ein geringeres Energiequantum notwendig als zur Ionisation eines isolierten Atoms. Solange aber die gegenseitigen Entfernungen der Atome noch groß sind gegenüber dem Atomdurchmesser, ist die Verminderung der Ionisationsarbeit unmerklich klein. So z. B. macht es im Falle eines Wasserstoffatoms kaum einen Unterschied, ob man das Elektron von der „Grundbahn" bis zur Unendlichkeit entfernt, oder bis 10^{-5} cm vom Atomkern.

Bei immer weiter steigendem Druck werden die gegenseitigen Entfernungen der Atome mit den Atomdurchmessern vergleichbar, und dann muß das Ionisationspotential rasch abnehmen. Schließlich wird zur Ionisation die durchschnittliche kinetische Energie der Atome (oder Moleküle) bei Zimmertemperatur ausreichen. Ein Gas unter so hohem Drucke muß selbst bei Zimmertemperatur metallische Leitfähigkeit besitzen[1]).

Steigt der Druck noch weiter, so wird das Ionisationspotential schließlich gleich Null werden, so daß der Übergang der Elektronen von dem einen Atom zum anderen gar keiner Energiezufuhr bedarf (bedeutet dies nicht Supraleitfähigkeit?).

Hoher Druck erleichtert das Einfangen der freien Elektronen seitens der positiven Atomionen, wodurch der Ionisationsgrad vermindert wird. Andererseits wird das Ionisationspotential herabgesetzt, so daß es bei extremen Drucken sogar gleich Null werden muß. Dann hört aber auch jeder Unterschied zwischen dem ionisierten und dem unionisierten Zustande auf.

Ein analoges Verhältnis sehen wir bei den Flüssigkeiten und ihren Dämpfen. Hoher Druck erschwert das Verdampfen und erhöht deshalb den Siedepunkt. Gleichzeitig wird aber die latente Verdampfungswärme vermindert. Übersteigt der Druck den sogenannten „kritischen" Wert, so hört jeder Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf auf (die latente Verdampfungs-

1) P. W. Bridgman, Phys. Rev. (2) **29**, 188, 1927. Ähnliche Gedanken finden sich auch bei J. Frenkel, Zeitschr. f. Phys. **29**, 214, 1924.

1) Wenn ein solches Gas sich unter konstantem Druck weiter abkühlt, so vermindert sich die kinetische Energie seiner Moleküle, aber gleichzeitig werden auch ihre gegenseitigen Entfernungen kleiner. Darum läßt sich a priori nicht sagen, ob die Leitfähigkeit mit fallender Temperatur wachse oder sich vermindere. Es sei auch hier noch erwähnt, daß auch J. Frenkel es für sehr wahrscheinlich hält, daß bei extrem hohen Drucken alle Substanzen metallische Leitfähigkeit besitzen (Zeitschr. f. Phys. **29**, 220, 1924).

Digitized by Google

wärme ist gleich Null geworden). Unter einem solchen Druck kann man auf keine Weise einen „Meniskus" erhalten, sondern bei allen Temperaturen wird immer nur eine einzige „Phase" erscheinen, die mit gleichem Rechte als Flüssigkeit wie als Dampf angesehen werden kann.

Das einfachste Gas ist atomarer Wasserstoff. Bei tieferen Temperaturen kann aber atomarer Wasserstoff nicht existieren, da die Wasserstoffatome sich zu Molekülen verbinden. Um jedoch unsere Berechnungen nicht zu sehr zu komplizieren, wollen wir annehmen, daß selbst bei den tiefsten Temperaturen (sogar bei 0^0 abs.) keine Molekülbildung stattfindet.

Bekanntlich besteht das Wasserstoffatom aus einem Elektron und einem Proton. Der Radius der „Grundbahn" des Elektrons (und nur die Grundbahn kommt bei uns in Betracht, da wir den Wasserstoff bei 0^0 abs. nehmen wollen) ist gleich

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2} \qquad (1)$$

und die kinetische Energie des Elektrons gleich

$$L_e = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2}, \qquad (2)$$

wo m_e die Masse des Elektrons bedeutet, e seine Ladung und h die Plancksche Konstante.

Komprimieren wir unseren atomaren Wasserstoff so stark, daß die Atome sich „berühren", d. h. daß die Entfernung zweier benachbarter Protonen $2r$ beträgt. Die im Kubikzentimeter enthaltene Zahl der Atome ist dann gleich:

$$n_1 = \frac{1}{(2r)^3} = \frac{1}{8r^3}. \qquad (3)$$

Unter solchen Umständen ist es aber unmöglich anzunehmen, daß die kreisförmigen „Grundbahnen" der Elektronen unverändert weiterbestehen. Jedes Elektron wird von seinem Proton etwa ebenso stark angezogen werden wie von den nächsten anderen Protonen. Die ursprünglich kreisförmigen „Grundbahnen" der Elektronen müssen sich zu ganz unregelmäßigen Trajektorien auflösen. Statt eines Gases aus Wasserstoffatomen haben wir jetzt ein Gemisch von Elektronengas und Protonengas vor uns.

Zur Auflösung der ursprünglich kreisförmigen „Grundbahnen" ist es aber gar nicht notwendig, daß die gegenseitigen Entfernungen der Protonen nur $2r$ betragen. Auch bei merklich größeren Entfernungen werden die „Störungen" noch so stark sein, daß von kreisförmigen Quantenbahnen selbst in roher Annäherung keine Rede sein kann.

Nach Amagat ist das Volumen des gewöhnlichen (molekularen) Wasserstoffs bei 0^0 C und unter 2800 Atm. gleich $1{,}02 \cdot 10^{-3}$ cm³. J. J. van Laar sagt darüber: „Wie man sieht, ist sogar bei fast 3000 Atm. das Volum noch 1,7 mal größer als das kleinste Volum (etwa $600 \cdot 10^{-6}$), welches erst bei $p = \infty$ erreicht werden kann"[1]). Van Laar meint also, daß molekularer Wasserstoff, sobald er bis $6 \cdot 10^{-4}$ seines ursprünglichen Volumens zusammengepreßt ist, jeder weiteren Volumenverringerung einen unendlich großen Widerstand entgegensetzt.

Es liegt der Gedanke sehr nahe, daß die weitere Kompression mit großen Deformationen der Quantenbahnen verbunden sei. Solchen Deformationen setzt aber unser Gas einen sehr großen Widerstand entgegen[2]).

Jedes Gas bei 0^0 C und unter 1 Atmosphäre enthält etwa $2{,}7 \cdot 10^{19}$ Moleküle pro ccm. Ist dies Gas bis zu $6 \cdot 10^{-4}$ seines ursprünglichen Volumens komprimiert, so kommen $\frac{2{,}7 \cdot 10^{19}}{6 \cdot 10^{-4}} = 4{,}5 \cdot 10^{22}$ Moleküle auf 1 ccm. Der Durchmesser eines Wasserstoffmoleküls kann in roher Annäherung gleich 10^{-8} cm angenommen werden, also gleich dem Durchmesser eines Wasserstoffatoms[3]). Vom theoretischen Standpunkt aus könnten im ccm etwa $\frac{1}{(10^{-8})^3} = 10^{24}$ Wasserstoffmoleküle sich befinden. Wir haben aber oben gesehen, daß schon bei $4{,}5 \cdot 10^{22}$ Molekülen pro ccm, also bei einer etwa 18,52 mal kleineren Zahl, größere Deformationen der Quantenbahnen beginnen müssen. In roher Annäherung wollen wir annehmen, daß in dieser Hinsicht auch atomarer Wasserstoff sich ebenso verhält (selbst beim absoluten Nullpunkt der Temperatur). Wenn also die Zahl der Wasserstoffatome im ccm gleich

$$n_2 = \frac{n_1}{18{,}52} = \frac{1}{8r_3 \cdot 18{,}52} = \frac{1}{148{,}16\, r^3} \qquad (4)$$

wird, so beginnen die „Grundbahnen" sich stark zu deformieren.

Bezeichnen wir durch n die minimale Zahl der Atome pro ccm, bei der die anfänglich kreisrunden „Grundbahnen" als zerstört und aufgelöst betrachtet werden können, so haben wir offenbar

$$n_1 > n > n_2,$$

und im Hinblick auf (3) und (4):

$$\frac{1}{8r^3} > n > \frac{1}{148{,}16\, r^3}. \qquad (5)$$

1) J. J. van Laar, Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten, Leipzig 1924, S. 17.

2) Wir sind jedoch keineswegs zu der Annahme gezwungen, daß dieser Widerstand im buchstäblichen Sinne unendlich groß sei.

3) Die Abbildung eines H_2-Modells kann man z. B. finden bei Max Born, Der Aufbau der Materie, 2. Auflage, Berlin 1922, S. 28. Natürlich will ich nicht behaupten, daß dies Modell ganz genau der Wirklichkeit entspricht.

Digitized by Google

Unser ursprünglich atomares Wasserstoffgas hat sich dabei aufgelöst in ein Gemisch von Elektronengas und Protonengas. Da jedes Wasserstoffatom vor seiner Auflösung ein Elektron und ein Proton enthielt, so ist n die Zahl sowohl der Protonen, als auch der Elektronen pro ccm.

Führen wir aus (1) den Wert von r in (5) ein, so erhalten wir:

$$\frac{8\pi^6 m_e^3 e^6}{h^6} > n > \frac{0{,}432\,\pi^6 m_e^3 e^6}{h^6}.$$

Daraus kann man erhalten:

$$\frac{4\pi^4 m_e^2 e^4}{h^4} > n^{1/3} > \frac{0{,}571\,\pi^4 m_e^2 e^4}{h^4}. \qquad (6)$$

Auf Grund von (2) können wir schreiben:

$$L_e = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2}\cdot\frac{2\pi^2 m_e h^2}{2\pi^2 m_e h^2} = \frac{1}{2\pi^2}\cdot\frac{h^2}{m_e}\cdot\frac{4\pi^4 m_e^2 e^4}{h^4},$$

und im Hinblick auf (6):

$$L_e > \frac{1}{2\pi^2}\cdot\frac{h^2 n^{1/3}}{m_e},$$

oder

$$L_e > 0{,}051\cdot\frac{h^2 n^{1/3}}{m_e}. \qquad (7)$$

Andererseits kann man auch so schreiben:

$$L_e = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2}\cdot\frac{0{,}571\,\pi^2 m_e h^2}{0{,}571\,\pi^2 m_e h^2} = \frac{1}{0{,}571\,\pi^2}\cdot\frac{h^2}{m_e}\cdot\frac{0{,}571\,\pi^4 m_e^2 e^4}{h^4},$$

was im Hinblick auf (6) zu

$$L_e < \frac{1}{0{,}571\,\pi^2}\cdot\frac{h^2 n^{1/3}}{m_e}$$

führt, oder zu:

$$L_e < 0{,}355\,\frac{h^2 n^{1/3}}{m_e}. \qquad (8)$$

Im Wasserstoffatom ist das Proton (dessen Masse wir durch m bezeichnen wollen) nicht unbeweglich, sondern beschreibt einen kleinen Kreis um den Schwerpunkt des Atoms. Es ist nicht schwer einzusehen, daß die kinetische Energie des Protons gleich

$$L_p = L_e\cdot\frac{m_e}{m_p}$$

ist, also im Hinblick auf (7):

$$L_p > 0{,}051\cdot\frac{h^2 n^{1/3}}{m_e}\cdot\frac{m_e}{m_p},$$

oder:

$$L_p > 0{,}051\,\frac{h^2 n^{1/3}}{m_p}. \qquad (9)$$

Statt (7) und (9) können wir ganz allgemein schreiben:

$$L > 0{,}051\,\frac{h^2 n^{1/3}}{m},$$

welche Formel ebensogut für die Elektronen wie für die Protonen gilt. In ähnlicher Weise haben wir:

$$L < 0{,}355\,\frac{h^2 n^{1/3}}{m}.$$

Wir können also schreiben:

$$0{,}355\,\frac{h^2 n^{1/3}}{m} > L > 0{,}051\,\frac{h^2 n^{1/3}}{m}. \qquad (10)$$

Nach E. Fermi ist die mittlere kinetische Energie der Atome eines idealen einatomigen Gases im Falle großer Entartung gleich:

$$L = \frac{3}{40}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3}\frac{h^2 n^{1/3}}{m} + \frac{2^{1/3}\pi^{1/3}}{3^{1/3}}\cdot\frac{m k^2 T^2}{h^2 n^{1/3}} + \cdots,$$

wo n die Zahl der Atome pro ccm bedeutet, m die Masse eines Atoms, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur[1]). Ist $T = 0$, so erhalten wir als „Nullpunktsenergie":

$$L = \frac{3}{40}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3}\frac{h^2 n^{1/3}}{m}, \qquad (11)$$

oder

$$L = 0{,}115\,\frac{h^2 n^{1/3}}{m}. \qquad (12)$$

Wir sehen, daß Fermis Formel (12) für die „Nullpunktsenergie" sich mit der von uns oben abgeleiteten Formel (10) im Einklange befindet.

Unter genügendem Druck tritt bei einer jeden Temperatur (sogar beim absoluten Nullpunkt) die „mechanische" Ionisation der Gase ein, wobei z. B. Wasserstoff sich in ein Gemisch von Protonengas und Elektronengas auflöst. Die kinetische Energie der Elektronen und Protonen, die vorher in ihren „Grundbahnen" rotiert hatten, wird jetzt zur Nullpunktsenergie des entstandenen Elektronengases und Protonengases.

Ein solches „mechanisch" ionisiertes Gas kann mit gleichem Rechte als ionisiert wie als unionisiert angesehen werden. Einerseits sind seine Elektronen nicht an bestimmte Protonen gebunden, sondern beschreiben unregelmäßige und ungeschlossene Trajektorien (wie freie Gasmoleküle). Andererseits sind ihre Bewegungen dennoch gequantelt und erfolgen daher ohne Ausstrahlung von Energie. Unter einem so hohen Druck gibt es also keinen Unterschied zwischen der ionisierten „Phase" und der unionisierten,

1) E. Fermi, Zeitschr. f. Phys. **36**, 911, 1926. Fermi bezeichnet hier die durchschnittliche kinetische Energie durch L.

Digitized by Google

da beide „Phasen" zu einer einzigen zusammengefallen sind.

Der „Nullpunktsdruck" ist nach E. Fermi gleich

$$p = \frac{1}{20}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3}\frac{h^2 n^{5/3}}{m}. \qquad (13)$$

Wenn man das beim absoluten Nullpunkt befindliche und völlig entartete Gas sich unter Arbeitsleistung adiabatisch ausdehnen läßt, kann seine Temperatur natürlich nicht weiter fallen, da sie sich schon vor der Ausdehnung beim absoluten Nullpunkt befunden hat. Die Arbeit wird geleistet auf Kosten der Nullpunktsenergie der Atome. Umgekehrt: beim adiabaten Komprimieren wird die durch die äußeren Kräfte geleistete Arbeit nicht zur Erhöhung der Temperatur verbraucht, sondern ausschließlich zur Vergrößerung der Nullpunktsenergie. Der Prozeß ist also gleichzeitig ein adiabater und ein isothermer.

Die Formel (13) zeigt, daß der Druck umgekehrt proportional der Masse des Teilchens ist. Darum wird der Druck des Elektronengases beinahe 2000mal größer sein als der Druck des Protonengases bei gleichem n.

Wir hatten ein Gemisch von n Elektronen und n Protonen vor uns. Die Dichte unseres Gemisches ist gleich

$$\varrho = 1{,}662 \cdot 10^{-24} n, \qquad (14)$$

da die Masse von n Protonen und n Elektronen gleich der Masse von n Wasserstoffatomen ist. Was den Druck unseres Gemisches anbetrifft, so kann man nach dem oben Gesagten den Protonendruck neben dem Elektronendruck vernachlässigen und in (13) für m die Masse des Elektrons einsetzen, nämlich $m = 9 \cdot 10^{-28}$ g. Statt (13) erhalten wir jetzt:

$$p = \frac{10^{26}}{1{,}8}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} h^2 n^{5/3}. \qquad (15)$$

Eliminiert man n aus (14) und (15) und setzt man $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$, so ergibt sich:

$$\boxed{p = 1{,}57 \cdot 10^{13}\varrho^{5/3}.} \qquad (16)$$

Es ist bemerkenswert, daß bei adiabater Kompression eines gewöhnlichen (nicht entarteten) einatomigen Gases der Druck sich ebenfalls proportional $\varrho^{5/3}$ ändert. Man darf aber nicht vergessen, daß die Gleichung (16) bloß eine recht rohe Annäherung darstellt, weil in Fermis Formel (15), von der wir ausgegangen sind, die elektrostatischen Wechselwirkungen der Teilchen nicht in Betracht gezogen sind.

Wir haben gesehen, daß die kinetische Energie der Elektronen, die ursprünglich in kreisförmigen „Grundbahnen" rotiert haben, im Moment der Auflösung der letzteren zur Nullpunktsenergie des entstandenen Elektronengases wird. Nach (11) ist die durchschnittliche Nullpunktsenergie eines Elektrons:

$$L_e = \frac{3}{40}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3}\frac{h^2 n^{2/3}}{m_e}. \qquad (17)$$

Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß die „mechanische" Ionisation des beim absoluten Nullpunkt befindlichen atomaren Wasserstoffs eintritt, sobald die linken Seiten von (2) und (17) gleich geworden sind. Natürlich müssen dann auch die rechten Seiten gleich werden, also:

$$\frac{3}{40}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3}\frac{h^2 n^{2/3}}{m_e} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2},$$

oder

$$n = \frac{\pi^4 m_e^3 e^6}{6h^6}\cdot\binom{80}{3}^{3/2}.$$

Setzt man $e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$, $m_e = 9 \cdot 10^{-28}$ und $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$, so erhält man:

$$n = 2{,}4433 \cdot 10^{23}.$$

Dieser Wert, in (14) eingeführt, ergibt:

$$\varrho = 0{,}4061. \qquad (18)$$

Aus (16) erhalten wir jetzt:

$$p = 3{,}50 \cdot 10^{12}. \qquad (19)$$

Beim absoluten Nullpunkt tritt also die „mechanische" Ionisation des atomaren Wasserstoffs ein, sobald der äußere Druck $3{,}5 \cdot 10^{12}$ Dyn $\cdot$ cm^{-2} oder $3{,}5 \cdot 10^{6}$ Atmosphären erreicht. Nach (18) ist dann die Dichte gleich 0,4061 g $\cdot$ cm^{-3}, und natürlich kann die Gleichung (16) nur von dieser Dichte an gelten. Wird aber die Dichte übermäßig groß (etwa 10^{6} g $\cdot$ cm^{-3} und darüber), so muß die Formel (16) wieder ungültig werden. Dies kommt daher, weil bei so großen Dichten die Nullpunktsgeschwindigkeit schon mit Lichtgeschwindigkeit vergleichbar wird. Dann darf aber die Masse des Elektrons nicht gleich seiner Ruhemasse angenommen werden, wie wir es getan haben.

Es sei hier noch erwähnt, daß der Druck, welcher im Zentrum der Sonne herrscht, zweifellos sehr viel größer ist als $3{,}5 \cdot 10^{12}$ Dyn $\cdot$ cm^{-2}.

Das Eliminieren von n aus (14) und (17) ergibt:

$$L_e = \frac{3}{40}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3}\frac{h^2\varrho^{2/3}}{m_e(1{,}662 \cdot 10^{-24})^{2/3}}.$$

Die Voltgeschwindigkeit des Elektrons ist dann gleich:

$$V_{(\mathrm{Volt})} = \frac{300\,L_e}{4{,}774 \cdot 10^{-10}} = \frac{9 \cdot 10^{28}}{4{,}774 \cdot 1{,}662^{2/3}}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3}\frac{h^2\varrho^{2/3}}{m_e},$$

Digitized by Google

oder:

$$V_{(\text{Volt})} = 24{,}6\,\varrho^{2/3}. \qquad (20)$$

In der hier beigefügten Tabelle habe ich die Drucke und die Voltgeschwindigkeiten der Elektronen berechnet, die verschiedenen Dichten des „mechanisch" ionisierten Wasserstoffs entsprechen.

Es ist noch bemerkenswert, daß wir uns bei der Ableitung der Formel (10) weder auf die „Bosesche Quantenstatistik" noch auf das „Paulische Prinzip" berufen haben (wie es E. Fermi zu tun gezwungen war), sondern ausschließlich auf die gewöhnliche Bohrsche Theorie des Wasserstoffatoms.

Das Verhalten des „mechanisch" ionisierten Wasserstoffs bei 0^0 abs.

Nullpunktsdichte	Nullpunktsdruck	Nullpunktsgeschwindigkeit der Elektronen
0,4061 g.cm^{-3}	$3{,}50 \cdot 10^{12}$ Dyn.cm^{-2}	13,5 Volt
0,5 „	$4{,}95 \cdot 10^{12}$ „	15,5 „
1 „	$1{,}57 \cdot 10^{13}$ „	24,6 „
10 „	$7{,}29 \cdot 10^{14}$ „	114 „
100 „	$3{,}38 \cdot 10^{16}$ „	531 „
1000 „	$1{,}57 \cdot 10^{18}$ „	2460 „
10000 „	$7{,}29 \cdot 10^{19}$ „	11400 „
50000 „	$1{,}07 \cdot 10^{21}$ „	33400 „
100000 „	$3{,}38 \cdot 10^{21}$ „	53100 „

Wir müssen annehmen, daß die Dichte im Innern einiger Sterne außerordentlich groß ist. A. S. Eddington bemerkt dazu: „So far as we know, the close packing of matter is only possible so long as the temperature is great enough to ionise the material. When the star cools down . . . it must expand and do work against gravity. The star will need energy in order to cool."[1]). Eddington ist zu diesem paradoxen Resultat gekommen, weil er die Möglichkeit einer „mechanischen" Ionisation nicht in Betracht gezogen hat[2]).

1) A. S. Eddington, The Internal Constitution of the Stars, Cambridge 1926, S. 172.

2) Vgl. hierüber auch J. Frenkel, Zeitschr. f. Phys. **50**, 244f., 1928; W. Anderson, Zeitschr. f. Phys. **50**, 1. Fußnote zu S. 875, 1928.

Dorpat (Estland), 13. März 1929.

(Eingegangen 19. März 1929.)

Über eine neue Methode zur Messung der relativen Zähigkeit von Gasen und Dämpfen.

Von A. Weißweiler.

Die Kenntnis der Zähigkeit von Gasen und Dämpfen ist für die Behandlung von Strömungsproblemen von besonderem Interesse. Im folgenden sei ein Verfahren beschrieben, das gestattet, auf bequeme Weise Relativmessungen gegen ein Gas bekannter Zähigkeit auszuführen.

Bringt man in ein horizontales Rohr einen am oberen Ende eingespannten senkrecht hängenden dünnen elastischen Faden, zweckmäßig aus Quarz, und läßt Gas oder Dampf durch das Rohr strömen, so wird der Faden aus seiner Ruhelage abgelenkt. Die Größe der Ablenkung ist, außer von den elastischen Eigenschaften des Fadens, von der Strömungsgeschwindigkeit, Dichte und Zähigkeit des strömenden Mediums abhängig. Trägt man in einem Koordinatensystem als Abszisse die lineare Strömungsgeschwindigkeit v in cm/sec auf, wobei v als Mittel über den ganzen Rohrquerschnitt genommen wird, als Ordinate y die Ablenkung eines Fadenpunktes aus der Ruhelage, gemessen etwa in Skalenteilen eines Okularmikrometers, so ergibt sich eine Kurve, deren Gestalt in Fig. 1 wiedergegeben

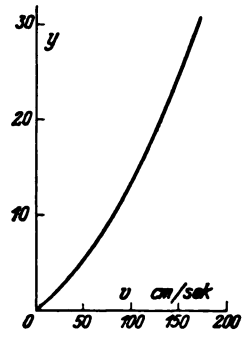


Fig. 1.

wird. Ist für eine bestimmtes Gas, z. B. Luft, eine solche Kurve experimentell aufgenommen worden, so läßt sich eine entsprechende Kurve (bezogen auf dieselbe Versuchsanordnung) für ein zweites Gas rein rechnerisch finden, falls Dichten und Zähigkeiten beider Gase bekannt sind. Die Rechnung stützt sich auf die Gültigkeit des Reynoldsschen Ähnlichkeitsgesetzes, wonach zwei Strömungsvorgänge nur dann miteinander in Vergleich gesetzt werden dürfen, falls für beide Vorgänge die Reynoldsschen Zahlen gleich sind. Umgekehrt kann man aus zwei experimentell ermittelten Kurven zweier Gase die Zähigkeit des einen Gases berechnen, falls von beiden Gasen die Dichten und von dem andern außerdem die Zähigkeit bekannt sind.

Digitized by Google

Es soll zunächst aus der experimentell gefundenen Kurve eines Gases die entsprechende Kurve eines zweiten Gases hergeleitet werden.

Nach den Elastizitätsgesetzen ist y proportional der ablenkenden Kraft; diese ist nach dem Gesetz der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung gleich dem sog. Formwiderstand W, den der Faden dem strömenden Medium entgegensetzt. W setzen wir in der Form an:

$$W = c_w \cdot \frac{s}{2} \cdot v^2 \cdot F. \tag{1}$$

Es bedeutet (CGS-System):

s die Dichte des Gases,

v die mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit,

F eine Bezugsfläche des Fadens, etwa sein Achsenschnitt,

c_w die soz. Kennzahl, eine Funktion der Reynoldsschen Zahl R, also

$c_w = f(R)$.

Es ist: $R = \frac{d \cdot v}{\nu} = \frac{d \cdot v \cdot s}{\eta}$,

worin d den Durchmesser (Dicke) des Fadens

ν die kinematische Zähigkeit $= \frac{\eta}{s}$,

η die dynamische Zähigkeit,

v und s wie oben lineare Strömungsgeschwindigkeit und Dichte des Gases bedeuten.

Gl. (1) läßt sich also auch schreiben:

$$W = f(R) \cdot \frac{s}{2} \cdot v^2 \cdot F. \tag{2}$$

Wir lassen nun auf den Faden zwei Gase wirken, gekennzeichnet durch die Indizes 1 und 2, und erhalten:

$$\begin{aligned} W_1 &= f(R_1) \cdot \frac{s_1}{2} \cdot v_1^2 \cdot F \\ W_2 &= f(R_2) \cdot \frac{s_2}{2} \cdot v_2^2 \cdot F. \end{aligned} \tag{3}$$

Nach dem Reynoldsschen Ähnlichkeitsgesetz dürfen wir aber nur dann W_1 mit W_2 vergleichen, wenn $R_1 = R_2$. Das tritt in unserem Falle dann ein, wenn

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{s_2 \cdot \eta_1}{s_1 \cdot \eta_2}. \tag{4}$$

Dann ergibt sich weiter:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{s_2 \cdot \eta_1^2}{s_1 \cdot \eta_2^2}. \tag{5}$$

Da die Fadenablenkung y der ablenkenden Kraft und damit auch dem Formwiderstand W proportional ist, so ist auch

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{s_2 \cdot \eta_1^2}{s_1 \cdot \eta_2^2}. \tag{6}$$

Es ist aber wohl zu beachten, daß Gl. (6) nur gilt, wenn die den y entsprechenden v die Gl. (4) erfüllen.

Zur Vereinfachung der graphischen Behandlung des Problems wählt man praktischerweise als Abszisse nicht die lineare Strömungsgeschwindigkeit v, sondern das Produkt $v \cdot s = v'$. Gl. (4) geht damit über in

$$\frac{v_1'}{v_2'} = \frac{\eta_1}{\eta_2}. \tag{7}$$

Es gehört also zu v_1' die Fadenablenkung y_1 und zu v_2' die Fadenablenkung y_2.

In Gl. 6) und 7) darf man natürlich statt der Dichten in ($g_{\text{masse}} \cdot \text{cm}^{-3}$) die Litergewichte einsetzen.

Diese beiden letzten Gleichungen setzen uns nun in den Stand, aus einer experimentell aufgenommenen Kurve, etwa für Luft, die Kurve für ein beliebiges anderes Gas, dessen Dichte und Zähigkeit bekannt sind, zu berechnen.

Wir können aus Gl. (6) noch zwei Folgerungen ziehen:

1. Haben beide Gase gleiche Zähigkeit, so gilt:

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{s_2}{s_1},$$

d. h. die Fadenablenkungen verhalten sich umgekehrt wie die Dichten;

2. haben beide Gase gleiche Dichte, so wird:

$$\frac{y_1}{y_2} = \left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right)^2,$$

d. h. die Fadenablenkungen verhalten sich wie die Quadrate der Zähigkeiten.

Diese Überlegungen gestatten nun auch, aus zwei experimentell bestimmten Kurven zweier Gase die Zähigkeit eines von beiden zu berechnen, falls von beiden Gasen die Dichten und von einem auch noch die Zähigkeit bekannt sind. Von dem Gas, dessen Zähigkeit ermittelt werden soll, braucht nicht die ganze Kurve experimentell aufgenommen zu werden, es genügt ein einziger Punkt der Kurve, d. h. es ist zu einer Strömungsgeschwindigkeit die entsprechende Fadenablenkung festzustellen.

Gegeben sei etwa die Kurve für Luft ($y_1 = f(v_1')$) und ein Punkt (v_2', y_2) der Kurve eines zweiten Gases (Fig. 2); ferner die Dichten s_1 und s_2 sowie die Zähigkeit η_1.

Gesucht wird η_2.

Digitized by Google

Es handelt sich darum, auf der Luftkurve einen Punkt (v_1', y_1) zu suchen, der die gleiche Reynoldssche Zahl hat wie der Punkt $(v_2' y_2)$. Die Koordinaten des gesuchten Punktes müssen den Gleichungen (6) und (7) genügen. Eine ein-

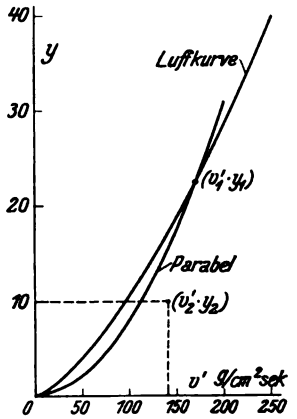


Fig. 2.

fache Umformung dieser beiden Gleichungen liefert

$$y_1 = \frac{y_2}{v_2'^2} \cdot \frac{s_2}{s_1} \cdot v_1'^2. \qquad (8)$$

Das ist die Gleichung einer Parabel mit den laufenden Koordinaten y_1, v_1' und dem Parameter $\frac{y_2}{v_1'^2} \cdot \frac{s_2}{s_1}$, der nach Voraussetzung bekannt ist. Der gesuchte Punkt (v_1', y_1) ist also der Schnittpunkt dieser Parabel mit der experimentellen Kurve $y = f(v_1')$ s. Fig. 2). Damit ergibt sich die Abszisse v_1', und auf Grund der Gl. (7) findet man

$$\eta_2 = \frac{v_2'}{v_1'} \cdot \eta_1 .$$

Natürlich wird man sich in praxi nicht mit einem einzigen Punkte (v_2', y_2) begnügen, sondern der Genauigkeit wegen mehrere Punkte bestimmen, mit diesen die Rechnung durchführen und den Mittelwert bilden. Versuche mit verschiedenen Gasen unter Benutzung verschiedener Quarzfäden ergab, daß sich eine Genauigkeit in der Zähigkeitsbestimmung von $\pm$ 0,5 Proz. bequem erreichen läßt. Voraussetzung ist eine sorgfältige Mengenmessung der strömenden Gase, die aber keine Schwierigkeiten macht, da nur sehr geringe Mengen benötigt werden. Die Methode ist auch für höhere Temperaturen sowie für Dämpfe anwendbar.

Fig. 3 und 4 zeigen eine praktische Ausführung des Meßaggregates, wie es von uns benutzt wurde, im Schnitt. Die Dimensionen sind aus den Zeichnungen ersichtlich. Die Dicke der benutzten Quarzfäden betrug etwa 0,1—0,2 mm, die Länge etwa 220 mm. Besondere Sorgfalt wurde auf die Durchführung des Fadens durch das Strömungsrohr gelegt, um eine Störung der Strömung an dieser Stelle tunlichst zu vermeiden.

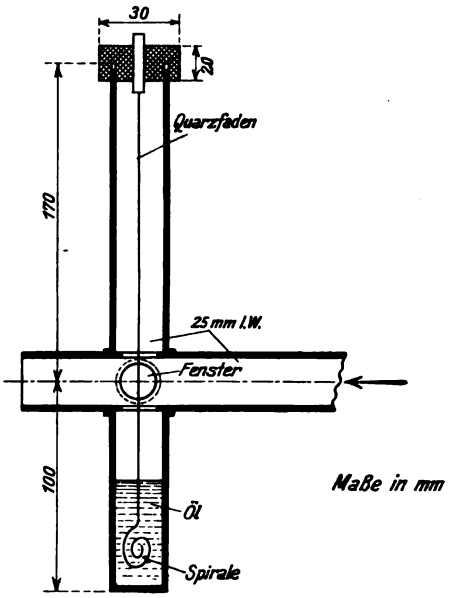


Fig. 3.

Das untere Ende des Fadens wurde zu einer Spirale aufgerollt und mit einer Öldämpfung versehen. Bei gleichmäßig strömendem Gas erscheint der Faden im Okularmikrometer völlig ruhig.

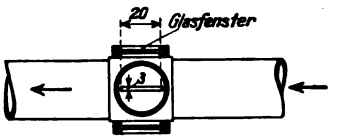


Fig. 4.

Zum Schluß sei als praktisches Beispiel eine Bestimmung der Zähigkeit der Kohlensäure bei + 23° C mitgeteilt. Als Vergleichsgas diente Luft (Fig. 2).

Temperatur der CO_2 . . .	+ 23° C
Absoluter Druck der CO_2	767 mm Hg
Litergewicht der CO_2 . .	1,840 g
Temperatur der Luft . .	+ 21° C
Absoluter Druck der Luft	767 mm Hg
Litergewicht der Luft .	1,212 g
Zähigkeit der Luft . . .	0,0001814 $\frac{g}{cm\ sec}$

$$v'CO_2 = 140 \frac{g}{cm^2\ sec} = v_2'$$

$$yCO_2 = 10 \text{ Skalenteile} = y_2.$$

Digitized by Google

Gemäß Gl. (8) gilt:

$$y_1 = \frac{10}{140^2} \cdot \frac{1{,}840}{1{,}212} \cdot v_1'^2 = 0{,}0007746 \cdot v_1'^2.$$

Der Schnittpunkt dieser Parabel mit der Luftkurve liefert: $v_1' = 170$ und $y_1 = 22{,}4$.

Daraus berechnet sich die Zähigkeit der Kohlensäure bei $+ 23^0$ zu

$$\eta_{23^\circ} = \frac{140}{170} \cdot 0{,}0001814 = 0{,}0001494 \frac{g}{\text{cm sec}}.$$

Aus der neueren Literatur seien als Vergleichswerte angeführt: Lasalle[1]): $\eta_{23^\circ} = 0{,}0001490$; Dycke[2]): $\eta_{23^\circ} = 0{,}0001472$; Eglin[3]): $\eta_{23^\circ} = 0{,}0001478$; Ishida[4]): $\eta_{23^\circ} = 0{,}0001471$ $\frac{g}{\text{cm sec}}$

1) Phys. Rev. (2) **17**, 354, 1921.
2) Ibid. (2) **21**, 250, 1923.
3) Ibid. (2) **22**, 161, 1923.
4) Ibid. (2) **22**, 550, 1923.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur relativen Bestimmung der Zähigkeit von Gasen und Dämpfen beschrieben, die auf der Ablenkung eines einseitig eingespannten elastischen Fadens im strömenden Medium beruht und der das Reynoldssche Ähnlichkeitsgesetz zugrunde liegt.

Das Verfahren wurde im Physikalischen Laboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G. Werk Ludwigshafen ausgearbeitet. Herrn Dr. B. Strasser bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Ludwigshafen a./Rh., 22. März 1929.

(Eingegangen 16. April 1929.)

BESPRECHUNGEN.

K. Graff, Grundriß der Astrophysik. Gr. 8°. VIII u. 751 S. Mit 6 Lichtdrucktafeln u. 468 Textabbildungen. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner. 1928. RM 42.60, geb. RM 45.—.

Die neuere Atomphysik hat einen Schlüssel von ungeahnter Wirksamkeit geliefert, einen großen Teil der Lichtsignale, die wir aus dem Weltenraum empfangen, zu entziffern. In überraschender Weise haben sich unsere Kenntnisse von der physikalischen Natur der Himmelskörper vertieft und die Grenzen des durchforschbaren Raumes erweitert, und mit den neuen Forschungszielen haben sich neue Forschungsmethoden entwickelt. Die bekannte „Populäre Astrophysik" von I. Scheiner, in 2. und 3. Auflage von dem gleichen Verfasser bearbeitet, erwies sich nicht mehr geeignet, sich den neuen Verhältnissen anzupassen. An ihrer Stelle entstand der vorliegende „Grundriß der Astrophysik", ein vortreffliches Buch, gediegen und reichhaltig in seinem Inhalt, in vorzüglicher Ausstattung, ein stattlicher Band, in dem der Verfasser bestrebt ist, das Gesamtgebiet astrophysikalischer Forschung in leicht verständlicher Weise vorzutragen. Irgendwelche mathematische Kenntnisse werden nicht vorausgesetzt, das Hauptgewicht der Darstellung wird, dem Physiker hoch willkommen, in möglichst vollständige und sorgfältige Übermittlung des gewonnenen Beobachtungsmateriales gelegt; die zahlreichen Zifferntabellen und Diagramme werden auch dem Forscher auf diesem Gebiete von Nutzen sein, und die vielen historischen Notizen bilden eine begrüßungswerte Beigabe. Das Buch gliedert sich in 3 Teile: 1. Die wissenschaftlichen Grundlagen der astrophysikalischen Forschung, 2. Die Weltkörper des Sonnensystems, 3. Die Fixsterne, Nebel und Sternhaufen. Im ersten Teile hat sich der Verfasser eine nach Ansicht des Referenten selbst bei aller Kunst der Darstellung unlösbare Aufgabe gestellt. Denn es erscheint ihm unmöglich, selbst auf 250 Druckseiten die so vielfach verzweigten theoretischen Grundlagen astrophysikalischer Forschung einem Leser verständlich zu machen, von dem so wenig vorausgesetzt wird, daß selbst die Abnahme der Lichtintensität mit dem Quadrate der Entfernung eingehend erläutert wird. Uneingeschränktes Lob verdienen die beiden andern Teile; auch der Fachkollege wird hier ein Beobachtungsmaterial zusammenhängend dargestellt finden, das ihm manches Zurückgreifen auf Originalarbeiten ersparen kann. Auffallend wirkt die außerordentliche Vorsicht, man möchte beinahe sagen Scheu, bei der Behandlung der bekannten neuesten, unerwarteten Forschungsergebnisse. Der Verfasser rechtfertigt sich in der Vorrede mit den Worten, welche die ganze Anlage des Buches charakterisieren: „Ein vollkommen auf die Gegenwart und ihre Tagestheorien eingestelltes Buch wird daher weit rascher veralten als ein anderes, das in erster Linie auf den bestehenden Erfahrungstatsachen aufgebaut ist, und in dem nur vorsichtig die alten Pfade verlassen werden... Dafür liegt nunmehr die Hoffnung vor, daß der Leser die sichere Führung durch das Gedankenlabyrinth der neuzeitlichen astrophysikalischen Forschungsmethoden und Überlegungen von Anfang bis zu Ende nirgends vermissen wird." Dem verdienstvollen Werke ist weiteste Verbreitung zu wünschen. R. Emden.

F. E. Kretzschmar, Die Krankheiten des Bleiakkumulators, ihre Entstehung, Feststellung, Beseitigung, Verhütung. Für die Praxis. 3. verbesserte Aufl. 8°. VII u. 181 S. Mit 98 Abb. München, R. Oldenbourg. 1928. RM 9.—, geb. RM 10,50.

Inhalt: Konstruktion des Bleiakkumulators / Zweck des Akkumulators / Ladung einer Batterie /

Digitized by Google

Ruhezustand einer Batterie / Entladung einer Batterie / Elektrochemisches Mengenverhältnis und Wirkungsgrad einer Batterie / Pufferbetrieb / Isolationszustand einer Batterie. I. A. Entstehung einer wirklichen Krankheit des Akkumulators. B. Entstehung einer nur scheinbaren Krankheit des Akkumulators. II. Feststellung der Krankheitsursachen. III. Beseitigung einer Krankheit des Akkumulators. IV. Verhütung einer Erkrankung des Akkumulators.

Obgleich die Elektrizitätsversorgung im Großen und im Kleinen heute immer mehr mittels Dreh- bzw. Wechselstrom von großen Kraftzentralen aus erfolgt, spielt doch der Bleiakkumulator in Wissenschaft und Technik nach wie vor eine beachtliche Rolle. Da seine Leistungsfähigkeit in höherem Maße, als man bisweilen meinen mag, von sachgemäßer Behandlung abhängt, ist ein kleines, aus der Praxis für die Praxis geschriebenes Handbuch gewiß eine nützliche Ergänzung der sonstigen, meist theoretischen Spezialliteratur. Die Fülle der hier verwerteten Erfahrungen läßt erkennen, daß im Betrieb oft Tatsachen wichtig sind, über die der Wissenschaftler kaum Ratschläge erteilen kann. Daher wird das Büchlein wohl auch im wissenschaftlichen Laboratorium eine Lücke ausfüllen, um so mehr, als hier einige Mängel kaum Schaden stiften können. Sein Wert auch für die Praxis aber würde sicher gewinnen, wenn solche in einer künftigen Auflage vermieden würden. Z. B. ist die mehrfach vorkommende Behauptung, daß das Sulfat der Platten erst durch die sich entwickelnden Elektrolysengase in Blei bzw. Bleidioxyd verwandelt wird, mehr als ein Schönheitsfehler. Manche Vorschriften sind entweder nicht geklärt (warum z. B. doppelpoliges Abschalten bei Prüfung auf volle Ladung?) oder dem Fernstehenden schwer verständlich, etwa, wie mittels einer Holzplatte Knallgasblasen aus der Zelle entnommen und dann in einem Nebenraum entzündet werden sollen. Ziemlich ungefährlich ist die Bemerkung, daß bei der Entladung an der positiven Platte destilliertes Wasser entstehe. Logische Gliederung und Stil (Inversion nach „und") könnten manche Verbesserung vertragen. Die sehr spärlich zitierte Literatur ist kaum jünger als die Jahrhundertwende, obwohl doch sicher manches seitdem hinzugekommen ist. Bedauerlicherweise fehlt ein ausführliches alphabetisches Nachschlageregister. Sicher wäre manchem Leser auch mit einer Angabe guter einschlägiger Firmen gedient.

All dies sei aber nur deshalb herausgegriffen, damit eine Neuauflage noch brauchbarer wird, als man es schon von der jetzigen des für die Praxis bestimmten Buches sagen kann. E. Lange.

Fr. A. Willers, Methoden der praktischen Analysis. Gr.-8°. 344 S. Mit 132 Fig. Berlin und Leipzig, W. de Gruyter u. Co. 1928. RM 20.—, geb. RM 21.50.

Wie der Titel andeutet, werden (unter Berücksichtigung neuerer Originalarbeiten) die wichtigsten Methoden der praktischen Analysis behandelt, und zwar (wie es den Bedürfnissen der Praxis entspricht) nicht nur die rein rechnerischen („numerischen"), sondern auch die zeichnerischen („graphischen"); auch verschiedene instrumentelle Verfahren werden besprochen. Das Buch beschränkt sich nicht auf die Elemente. Die Darstellung ist sorgfältig und klar; sie nimmt auch auf den Anfänger Rücksicht. Zahlreiche, meist der Praxis entnommene, ins einzelne durchgearbeitete Beispiele erläutern jeweils die Theorie.

Kurze Inhaltsangabe: 1. Kapitel: Rechnen mit ungenauen Werten (Näherungswerten) und seine Hilfsmittel: Funktionsskalen (insbes. Rechenschieber), Rechenmaschinen sowie Rechenblätter (Vorzügliche Übersicht über die verschiedensten Verfahren der Nomographie). — 2. und 3. Kapitel: Allgemeine Newtonsche Interpolationsformel (mit Restglied), speziellere Formeln (Gauß, Stirling, Bessel). Numerische Differentiation und Integration (d. h. Bestimmung von Näherungswerten für die Ableitung bzw. das bestimmte Integral einer in Tabellen vorliegenden Funktion). Graphische und instrumentelle (Integraphen, Planimeter) Verfahren zur Differentiation und Integration. — 4. Kapitel: Numerische und graphische Auflösung von Gleichungen, inbes. linearer, sowie von Differenzengleichungen. — 5. Kapitel: Analyse empirischer Funktionen, d. h. Bestimmung einer Funktion (z. B. eines Polynoms oder einer trigonometrischen Summe [„harmonische Analyse"] usw.), die sich sämtlichen Beobachtungen möglichst genau anschließt. — 6. Kapitel: Angenäherte (graphische und numerische) Integration gewöhnlicher Differentialgleichungen.

Referent möchte auf das treffliche Buch ganz besonders aufmerksam gemacht haben. Haupt.

Tagesereignisse.

Wettbewerb. Die Gesellschaft für Zeitmeßkunde und Uhrentechnik E. V., Berlin, schreibt einen Wettbewerb für eine wissenschaftliche Arbeit aus. Das Thema lautet: „Untersuchung über den Einfluß des Magnetismus auf Taschenuhren, über Schutzgehäuse und über die Methoden der Entmagnetisierung." — Durch die Untersuchung sind die Ergebnisse der über diesen Gegenstand bereits ausgeführten Arbeiten zu erweitern. Die besondere Beschränkung auf einen Teil des Themas ist zulässig. Die Teilnahme ist offen für jedermann. — Für die beste Arbeit wird ein Preis von 500 RM (fünfhundert Reichsmark) ausgesetzt. Die Arbeiten müssen spätestens am 1. Mai 1930 in einer für den Druck geeigneten Form bei der Gesellschaft für Zeitmeßkunde und Uhrentechnik E. V., Berlin C 2, Breite Straße 8—9, eingehen. Es kommen nur solche Arbeiten in Frage, die bisher noch nicht veröffentlicht worden sind. Die Veröffentlichung der preisgekrönten Arbeit (eventuell in gekürzter Form) erfolgt auf Kosten der Gesellschaft. Die Gesellschaft behält sich eine Teilung des Preises vor, falls gleich gute Preisarbeiten eingehen. Die Entscheidung des Preisrichterkollegiums ist endgültig und unanfechtbar. — Auskunft erteilt der Obmann des wissenschaftlichen Ausschusses der Gesellschaft, Prof. Dr. Mahnkopf, Potsdam, Geodätisches Institut. — Preisrichter sind Prof. Dr. Angenheister, Göttingen, Prof. Dr.-Ing. Bock, Hamburg; Prof. Dr. Göpel, Berlin-Charlottenburg; Fabrikbesitzer Otto Lange, Glashütte; Prof. Dr. Mahnkopf, Potsdam.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Wurzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Digitized by Google

JUL 9 - 1929

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 15.70 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 11.20, im Ausland $ 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 12. Ausgegeben am 15. Juni 1929. Nr. 784. Printed in Germany. 30. Jahrgang.

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

R. Ladenburg, Die Starkeffekte höherer Atome und ihre quantentheoretische Deutung. S. 369—383.

Originalmitteilungen:

A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Beiträge zur Kenntnis des Ramaneffektes. S. 384—391.

K. Höjendahl, Das Dipolmoment als charakteristische Gruppeneigenschaft. S. 391—397.

A. Eucken und L. Meyer, Zur Frage der Additivität molekularer Dipolmomente. S. 397—402.

S. Tarassenko, Bemerkungen über den Reibungswiderstand und das Druckgefälle. S. 403—407.

Besprechungen:

C. F. Thompton, Probability and its engineering uses (Die Wahrscheinlichkeit und ihre technischen Anwendungen). S. 408.

Th. Vahlen, Deviation und Kompensation. S. 408.

Tagesereignisse. S. 408.

Personalien. S. 408.

Angebote. S. 408.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Digitized by Google

Messplatten

des T. R. A.

(Frequenzplatten)

für alle akustischen Messungen glänzend bewährt, sind lieferbar. Preis für 1 Satz bestehend aus 3 doppelseitigen Platten in Album mit Gebrauchsanweisung

Mk. 30.—

Carl Lindström A.G.

Berlin SO 36

DR. AUREL WINTNER

Spektraltheorie der unendlichen Matrizen

Einführung in den analytischen Apparat der Quantenmechanik

Aus dem Inhalt:

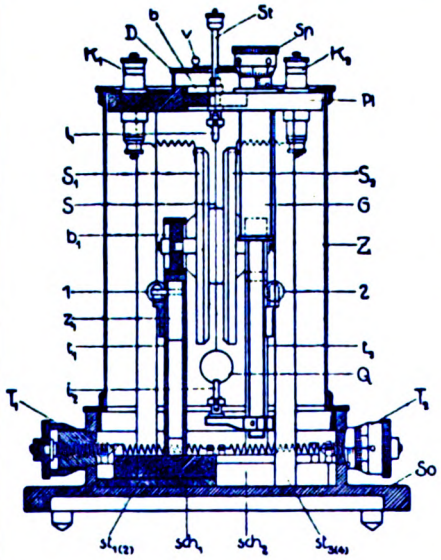
Matrizenalgebra. Schursche u. Jacobische Transformation. Einzelmatrizen. Wertevorrat u. Spektrum. Normale Matrizen u. Toeplitzsche Polygonregel. Elementare Matrizentranszendenten. Hellingersche Verteilungsmatrix. Orthogonale Polynome u. Transformationstheorie der Fourierschen Matrizen. Stieltjes-Hellingersche Integrationstheorie. Umkehrtheorem u. „Residuenformel". Hellyscher Auswahlsatz. Oberbereich u. Unterbereich. Grommerscher Fundamentalsatz. Hellingersches Umkehrproblem. Ersatz für Diracs Deltafunktion. Reziprokenproblem. Streckenspektrale Drehungen. Spektralmatrix. Resolvente. Vollständigkeitsrelation u. funktionales Korrespondenzprinzip der Matrizentheorie. Multiplikative Gruppenmatrizen. Matrizentheorie der H. Bohrschen fastperiodischen Funktionen. Hilbert-Hellingersche Hauptachsentheorie. Lösbarkeitskriterien. Infinitesimale Eigenlösungen. Die statistisch sinnvollen, die halbbeschränkten Matrizen u. die Matrizen von wasserstoffähnlichem Spektrum. Das Hamburgersche Momentenproblem u. die orthogonalen Polynome; der Heisenbergsche Oszillator u. das Seidel-Sternsche Kettenbruchkriterium. Theorie von Carleman. Statistisch stabile Matrizen. Statistische Hauptachsentransformation.

VIII und etwa 300 Seiten. 8°. 1929
Brosch. ca. 16 M., Ganzleinen ca. 18 M.

VERLAG S. HIRZEL, LEIPZIG

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923. Seite 166—170

Katalog 30, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 12 | 15. Juni 1929 | 30. Jahrgang

Redaktionsschluß für Nr. 14 am 1. Juli 1929.

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

R. Ladenburg, Die Starkeffekte höherer Atome und ihre quantentheoretische Deutung. S. 369.

Originalmitteilungen:

A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, Beiträge zur Kenntnis des Ramaneffektes. S. 384.

K. Höjendahl, Das Dipolmoment als charakteristische Gruppeneigenschaft. S. 391.

A. Eucken u. L. Meyer, Zur Frage der Additivität molekularer Dipolmomente. S. 397.

S. Tarassenko, Bemerkungen über den Reibungswiderstand und das Druckgefälle. S. 403.

Besprechungen:

C. F. Thompton, Probability and its Engineering Uses. S. 408.

Th. Vahlen, Deviation und Kompensation. S. 408.

Tagesereignisse. S. 408.

Personalien. S. 408.

Angebote. S. 408.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die Starkeffekte höherer Atome und ihre quantentheoretische Deutung.

Von R. Ladenburg.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem.)

1. Kurze Übersicht über die Erscheinungen.
2. Quantentheoretische Deutung des linearen und des quadratischen Effekts.
3. Die Gesetzmäßigkeit des quadratischen Effektes.
4. Der lineare Effekt und Effekte höherer Ordnung.
5. Auftreten neuer, „verbotner" Linien und ihre theoretische Deutung.
6. Aufspaltung in polarisierte Komponenten.
7. Zusammenfassung.

1. Kurze Übersicht über die Erscheinungen.

Die Balmerlinien des Wasserstoffes werden im elektrischen Feld in eine mit wachsender Laufzahl der Linien zunehmende Zahl von Komponenten symmetrisch aufgespalten, deren Abstand von der Normallage der Linien proportional der ersten Potenz der Feldstärke anwächst (linearer Effekt). Bei den meisten Linien höherer Atome ist die elektrische Beeinflussung unvergleichlich viel schwächer. Speziell die „wasserstoffunähnlichen" Linien, wie die der Hauptserie und scharfen Nebenserie von *He*, *Li*, *Na*, *K* usw., erfahren geringe einseitige Verschiebungen (z. T. gleichzeitig unsymmetrische Aufspaltungen) in polarisierte Komponenten, die angenähert dem Quadrat der Feldstärke F proportional sind, so lange diese nicht allzu groß ist; mit steigender Feldstärke geht dieser „quadratische" Effekt allmählich in einen linearen symmetrischen Effekt über. Allgemein wächst die Beeinflussung durch das elektrische Feld rasch mit der Gliednummer in der Serie und ist für die verschiedenen Linien einer Serie nach Art und Vorzeichen — letzteres mit wenigen Ausnahmen — derselbe.

Nur die Linien der diffusen Nebenserie ($2P - nD$, $n = 3, 4, 5 \ldots$), speziell die von *He* und *Li*, zeigen eine mit dem Effekt an den Balmerlinien vergleichbare starke Veränderung im elektrischen Feld, nämlich Aufspaltung in viele Teillinien, die meistens proportional der ersten Potenz der Feldstärke ist. Die nähere Untersuchung hat gelehrt, daß ein Teil dieser Komponenten aufzufassen ist als Linien neuer Serien $2P - nP$, $- nF$, $- nG$ usw., d. h. als Kombinationslinien von Termen, die ohne Einwirkung elektrischer Felder nicht kombinieren („verbotene Übergänge"). Die Intensitäten dieser Linien wachsen z. T. rasch mit der Feldstärke an. Andererseits werden einzelne Teillinien bei bestimmter Feldstärke geschwächt oder ganz ausgelöscht. Bei hinreichender Feldstärke beobachtet man ferner an den meisten Teillinien polarisierte Komponenten. Bei manchen Elementen treten auch isoliert liegende neue Linien im elektrischen Felde auf, deren Intensität meistens mit der Feldstärke rasch anwächst und deren Lage sich gleichzeitig mehr oder weniger rasch verschiebt; sie konnten in vielen Fällen ebenfalls als Kombinationslinien von Termen gedeutet werden, die ohne äußeres Feld nicht oder nur bei sehr starker Anregung kombinieren.

Digitized by Google

2. Quantentheoretische Deutung des linearen und des quadratischen Effekts.

Die reziproke Wellenlänge einer Spektrallinie ist erfahrungsgemäß darstellbar durch die Differenz zweier „Terme“:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = T'' - T',$$

die wir (mit Stark) als Grundterm (T'') und Laufterm (T') bezeichnen — durch den letzteren unterscheiden sich die verschiedenen Linien einer Serie, den ersteren haben sie gemeinsam. Im Energiemaß (T multipliziert mit hc) besitzen diese Terme nach Bohr die Bedeutung von Energieniveaus, durch deren Zusammenwirken die Spektrallinie entsteht. Sie entsprechen nach der Wellenmechanik bestimmten Schwingungszuständen eines oder mehrerer Elektronen, die wir modellmäßig kurz als „Bahnen“ der Elektronen bezeichnen wollen.

Das Wasserstoffatom, dessen Terme die Werte $\frac{R}{n^2}$ besitzen — R = Rydbergzahl, $n = 1, 2 \ldots$ —, repräsentiert im allgemeinen (abgesehen von den „Kreisbahnen“) einen Dipol, da der elektrische Schwerpunkt S der „Elektronenbahn“ nicht mit dem Kern zusammenfällt. Läßt man ein homogenes elektrisches Feld auf das H-atom einwirken — etwa parallel der durch den Kern gelegten Z-achse —, so erhält das Elektron eine zusätzliche potentielle Energie, die der Feldstärke F proportional ist sowie dem Abstand $\bar{z}$ des Schwerpunktes S der Elektronenbahn von der durch den Kern senkrecht zu Z gelegten Ebene:

$$E_p = \Delta E = F e \bar{z}. \tag{1}$$

Diese potentielle Energie ist nach der Störungstheorie zugleich die gesamte Energieänderung ΔE, die das Elektron im Felde erfährt, und daher wird nach der Grundgleichung der Quantentheorie

$$E = h \cdot \nu, \quad \Delta E = h \Delta \nu \tag{2}$$

die Änderung des zugehörigen Terms proportional der einwirkenden Feldstärke. So entsteht der lineare Starkeffekt der Wasserstofflinien.

Enthält das Atom mehrere Elektronen, so kann man die Wirkung, die auf das „Leuchtelektron“ von den übrigen Atomelektronen ausgeübt wird, nach Bohr und Sommerfeld angenähert durch eine Zentralkraft beschreiben, die zur Coulombschen Kraft des Kerns hinzutritt und eine Rotation der „Bahn“ — eine „Perihel-drehung“ — bewirkt. Der Unterschied des zu einem bestimmten Zustand des Atoms gehörigen Terms vom Wasserstoffterm gleicher Hauptquantenzahl $\frac{R}{n^2}$ — die „Wasserstoffdifferenz“ T_n bzw. der relative Unterschied $\delta = 1 - \frac{T_n}{R/n^2}$, der Termdefekt genannt wird — ist ein Maß für die Größe der Zentralkraft und für die Geschwindigkeit der Perihel-drehung. Solange die äußere Feldkraft dieser „störenden“ Zentralkraft gegenüber klein ist, fällt infolge der Rotation der Schwerpunkt S im Mittel mit dem Kern zusammen, und die mittlere Zusatzenergie E_p im äußeren elektrischen Felde wird zugleich mit $\bar{z}$ in erster Annäherung Null. Ein linearer Starkeffekt tritt dann nicht auf. Das äußere Feld erzeugt nur eine Polarisation des Atomzustandes, der Schwerpunkt S wird gegen den Kern um eine der Feldstärke proportionale Strecke verschoben, und die entsprechende Energieänderung, das halbe Produkt aus der so entstehenden Polarisation in die Feldstärke*), wird dem Quadrat der Feldstärke F proportional und zugleich um so größer, je geringer der Termdefekt δ ist[1]). Ist δ jedoch relativ klein bzw. wird bei wachsender Feldstärke diese größer als die Zentralkraft des inneren Feldes, so geht der quadratische Effekt allmählich in einen linearen Effekt über (vgl. § 4, auch bezgl. des relativistischen H-atoms).

3. Die Gesetzmäßigkeit des quadratischen Effektes.

Der quadratische Effekt wird in gewisser Annäherung beschrieben durch die von R. Becker für die Alkalien auf Grund der Bohrschen Theorie abgeleitete Formel[2])

$$\Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right) = -\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2} = \frac{3}{32}\frac{F^2 e^6}{R^3 c^4 h^4}\cdot\frac{n^6}{\delta}\left[\frac{2n^2k^2 - 3k^4 + m^2(2k^2 - n^2)}{n^2 k^2}\right] = 6{,}19 \cdot 10^{-9}\cdot \mathfrak{F}^2 \cdot \frac{n^6}{\delta}\cdot B, \tag{3}$$

wobei $\mathfrak{F}$ die Feldstärke in Kilovolt/cm ist, δ der Termdefekt (s. o.) und B, die voranstehende eckige Klammer, nur von den Quantenzahlen abhängt und stets von der Größenordnung 1 ist. n ist die Laufzahl, die nicht mit der Hauptquantenzahl

*) Schreibt man für diese Polarisation $P = \alpha F$, so wird die Energieänderung, nämlich die Arbeit, die gegen das wirksame Feld aufzuwenden ist, um den betrachteten Zustand zu erzeugen:

$$\Delta E = -\int_0^F \alpha\, dF = -\frac{\alpha}{2} F^2 = -\frac{1}{2} P.F.$$

1) Die numerierten Anmerkungen beziehen sich auf den Literaturnachweis am Schluß dieses Berichts.

Digitized by Google

übereinzustimmen braucht*), k ist in der alten Bezeichnung die azimutale oder Neben-Quantenzahl, m kennzeichnet die räumliche Quantelung im äußeren elektrischen Felde. Diese Formel gibt nur die Einwirkung des Feldes auf einen einzelnen Term, wegen der Proportionalität mit n^6 wächst der Effekt jedoch so rasch mit n, daß meistens die Beeinflussung des Grundterms gegenüber der des Laufterms vernachlässigt werden kann, so daß man die Formel angenähert auch für die Wellenzahländerung der Linie benutzen kann. Aus dieser Proportionalität des Effektes mit der 6. Potenz der Laufzahl folgt übrigens die von Stark schon frühzeitig aus seinen Versuchen abgeleitete Tatsache, daß für die Größe des Starkeffektes einer Serienlinie ihr Laufterm maßgebend ist[2a]). Allerdings gilt dies „Gesetz der übereinstimmenden Effekte", wie es Stark nennt, nur bei mäßiger Feldstärke, solange nämlich keine Aufspaltung in polarisierte Komponenten eintritt; die Zahl und Art dieser Komponenten hängt, wie wir in § 6 sehen werden, wesentlich auch vom Grundterm ab. Die Beckersche Formel berücksichtigt ferner nicht die Multiplizität der Terme; außerdem gilt sie ableitungsgemäß**) nur für relativ große, aber nicht für allzu große Werte des Termdefekts und ist überhaupt nur als der erste, aber sehr wichtige Schritt zur Lösung des Problems zu betrachten. Sie eignet sich besonders für einen übersichtlichen Vergleich mit der Erfahrung, da sie den anschaulichen und aus den Spektraltermen unmittelbar zu entnehmenden Zahlenwert des Termdefekts enthält. Ferner zeigt die Formel, daß das Vorzeichen von $\Delta\lambda$ entgegengesetzt ist dem des Quotienten B/δ, und da B nur für die Terme $2P$ kleiner als Null ist***), hat in allen andern Fällen $\Delta\lambda$ das entgegengesetzte Vorzeichen wie δ. Daher ist mit obiger Ausnahme das Vorzeichen von $\Delta\lambda$ für alle Glieder einer Serie dasselbe. Hinsichtlich der Komplexstruktur der Linien und der Vorstellung der in den Rumpf eindringenden Bahnen ist die Beckersche Formel von W. Thomas[3]) wesentlich ergänzt und erweitert worden; aus der Wellenmechanik Schroedingers hat Unsoeld[4]) eine entsprechende Formel abgeleitet, in der aber statt des Termdefekts die Abweichungen des betrachteten Terms von den Nachbartermen auftreten, die sich bezüglich der Nebenquantenzahl um + 1 oder — 1 unterscheiden. Auch die Unsoeldsche Formel ist nur eine vorläufige Lösung, ihr Gültigkeitsbereich ist ableitungsgemäß ähnlich beschränkt wie der der Beckerschen Formel; übrigens geht sie für große Quantenzahlen genau in diese über.

Wie weit die Formeln mit der Erfahrung an *He*, den Alkalien und einigen anderen Atomen übereinstimmen, zeigt Tabelle I. Verglichen sind die für 28,5 KV/cm berechneten Verschiebungen

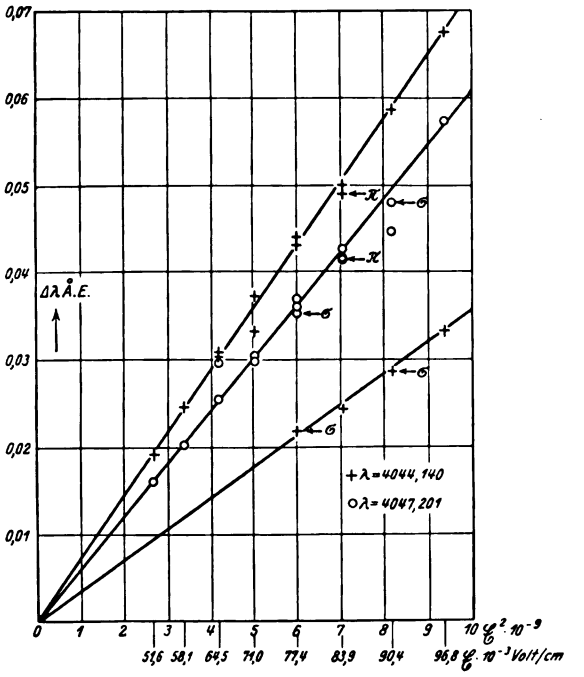


Fig. 1.

Elektrische Aufspaltung und Verschiebung der Linien des 2. Gliedes der Hauptserie des K nach Grotrian u. Ramsauer[6]) in Abhängigkeit von der Feldstärke; rein quadratischer Effekt.

mit den bei der gleichen Feldstärke beobachteten; wenn nur bei anderer Feldstärke Beobachtungen vorliegen, sind die gemessenen Werte auf 28,5 KV/cm unter Annahme eines quadratischen Effektes umgerechnet[5]). In Betracht kommen nur Linien der Haupt- und der scharfen Nebenserien, d. h. S- und P-Terme. Die D-Terme sind bereits allzu wasserstoffähnlich (ihre δ-Werte zu klein), so daß der Effekt nicht quadratisch, sondern linear ist. Dasselbe gilt von den höheren P-Termen von *Par—He*, wenn die Feldstärke groß ist. Im übrigen sieht man aus der Tabelle, daß das Vorzeichen und die Größenordnung überall stimmen, auch bei so verschiedenen großen Effekten, wie z. B. an den D-Linien

*) Da die „Laufzahl" eines Terms nicht immer eindeutig festliegt, entsteht eine gewisse Unsicherheit bei der praktischen Anwendung der Formel. Jedoch kompensiert die durch Wahl einer andern Laufzahl bedingte gleichzeitige Änderung des Termdefekts δ vielfach diese Unsicherheit bis zu einem gewissen Grade.

**) Bei allzu großen oder zu kleinen δ verliert die Elektronenbahn jede Ähnlichkeit mit einer rotierenden Ellipse, so daß die benutzte Annäherung nicht mehr gilt.

***) Außerdem ist B für die Terme $3D$, $4F$ usw. kleiner als Null; doch ist für diese Terme δ meist schon so klein, daß die Formel nicht mehr gilt.

Digitized by Google

Tabelle I. Quadratischer Starkeffekt.

Element	λ	Serie	δ	$\Delta 1/\lambda$ bei 28,5 KV/cm: Theoretisch nach Becker	Theoretisch nach Thomas	Theoretisch nach Unsoeld	Experimentell	Experimentell beobachtet bei ... KV/cm*)	
	S-terme								
	4438	$2P-5S$					− 3,8	28,5	Stark u. Kirschbaum[11]) 1914
Par—He ...			−0,059	− 1,3	−	− 2,4	− 1,7	36,4	Nyquist[17]) 1917
	3650	$2S-5S$					− 2,7	27,3	Foster[27]) 1927
							− 2,1	87	,,
O—He	4121	$2p-5s$	−0,131	− 0,59	−	−	− 0,6	26,2	Nyquist[17]) 1917
Ne	5189	$2p_1-5s_5$	− 0,141	− 0,54	−	−	− 0,48	29,6	,,
Li	4273	$2p-5s$	− 0,18	− 0,42	− 0,72	− 0,9	− 0,82	80	Lüssem[6]) 1916
Ag	3982	$2p_1-5s$	− 0,256	− 0,29	−	−	− 0,3	48	Takamine[13]) 1919
Par—He ...	4169	$2P-6S$	− 0,049	− 4,5	−	− 8,8	− 10	28	Stark u. Kirschbaum[11]) 1914
							− 7,5	26,3	Nyquist[17]) 1917
O	5019	$2p_1-6s$	− 0,080	− 2,8	−	−	− 3,6	28	Yoshida[12]) 1919
O—He	3868	$2p-6s$	− 0,170	− 2,1	−	−	− 4,7	27,5	Liebert[6]) 1918
Li	3986	$2p-6s$	− 0,148	− 1,5	− 2,6	− 3,4	− 2,5	50	Lüssem[6]) 1916
	P-terme			nach Becker $m=1$	nach Becker $m=2$	nach Unsoeld π	nach Unsoeld σ		
Par—He ...	5096	$2S-3P$	+ 0,0075	+ 0,3	+ 0,28	+ 0,38	+ 0,28	(+ 0,64) ?	140	Takamine u. Kokubu[8]) 1919
Na	5890 D_2-linie	$3s-3p_2$	− 1,005	− 0,0022	− 0,0019	− 0,0027 $\pi\sigma_1$	− 0,0013 σ_2	− 0,0022 $\pi\sigma_1$ ≷ 0,000 σ_2	160	Ladenburg[21]) 1924
						nach Thomas				
	3965	$2S-4P$						+ 3,4	34	Foster[27]) 1927
								+ 2,5 (π)	28,5	Stark u. Kirschbaum[11]) 1914
Par—He ...			+ 0,0058	+ 3,8	+ 2,5	+ 4,2	+ 2,8	+ 2,0 (σ)		
	4911	$2P-4P$						2,3	28,5	Liebert[6]) 1918
								2,9 (π)	24	Foster[27]) 1927
								2,6 (σ)		
O—He	3188	$2s-4p$	− 0,034	− 0,64	− 0,43	−	−	(− 0,78)	70	Takamine u. Kokubu[8])

Digitized by Google

Par—He ...	3614	$2S-5P$	+ 0,0049	+ 21	+ 14	+ 22	+ 25	+ 27	28	Liebert[9]) 1918
								+ 18,5	28	Foster[20]) 1924
								+ 24	28	Liebert 1918
	4383	$2P-5P$						+ 14 (π)	28,9	Foster 1927
								+ 19 (π)		
Li.....	2563	$2s-5p$	− 0,019	− 5,4	− 3,2	− 4,45	− 4,0	− 4,6	26	Stark u. Kirschbaum
	4148	$2p-5p$						− 5,5	80	Stark[6]) 1915
								− 5,4	27,4	Liebert 1918
O—He.....	2945	$2s-5p$	− 0,028	− 4,0	− 2,6	—	—	(− 2,8)	70	Takamine u. Kokubu
	4046	$2p-5p$						− 2,7	100	J. Koch[14]) 1915
K.....	4044	$4s-5p_2$	− 1,35	− 0,91 bei 97 KV/cm	− 0,57	− 0,44	− 0,18	− 0,41	bei 97 KV/cm	Grotrian u. Ramsauer[6]) 1927
						nach Thomas		− 0,21		
Par—He ...	3448	$2S-6P$	+ 0,0042	+ 72	+ 47,5			+ 34	38	Liebert
				bei 7 KV/cm:				+ 38	28 Effekt linear	Foster
	4141	$2P-6P$		+ 5,0	+ 3,0	+ 4,9	+ 3,3	+ 5 (π)	7 quadrat	,,
								< 5 (σ)		
Li	3922	$2p-6p$	− 0,0154	− 21,7	− 13,3	− 15,7	− 14,3	− 13	80	Stark
OHe	2829	$2s-6p$	− 0,023	− 14,2	− 8,6	—	—	− 16	27,5	Liebert
K.....	3447	$4s-6p_2$	− 0,97	− 3,1 bei 84 KV/cm	− 1,9	− 1,5	− 0,36	− 1,4	bei 84 KV/cm	Grotrian u. Ramsauer
						nach Thomas		− 0,5		
Par—He ...	4007	$2P-7P$	+ 0,0042	+ 216	+ 12,9	—	—	+ 53	28 Effekt linear	Foster
				bei 7 KV/cm:						
				+ 13	+ 8,1	+ 14,6	+ 9,8	+ 11	7 quadrat	,,
O—He.....	2764	$2s-7p$	− 0,0195	− 26,4	− 15,8	—	—	− 42	27,5	Liebert
	3711	$2p-7p$						− 20	27,5	

*) Bei der unter „beobachtet" angegebenen Feldstärke wurden die Messungen tatsächlich ausgeführt; aus den gemessenen Werten sind die in der vorangehenden Reihe angegebenen Werte durch Umrechnung auf 28,5 KV/cm bei Annahme quadratischer Feldabhängigkeit errechnet.

Digitized by Google

des $Na\left(\Delta\frac{1}{\lambda}=-2\cdot10^{-3}\right)$ und an der Linie $2P-5S$ von $Par-He\left(\Delta\frac{1}{\lambda}\sim+20\right)$. Abweichungen von 50 Proz. kommen allerdings vor. Die Aufspaltung in polarisierte π- und σ-Komponenten, die in der Tabelle an einzelnen Linien angegeben ist, wird in § 6 genauer besprochen werden.

Was die quadratische Feldabhängigkeit betrifft, so ist sie an den Hauptserienlinien der Alkalien sowie an etlichen Linien des *He* sicher nachgewiesen[6]). Fig. 1 zeigt die Ergebnisse einer sorgfältigen Meßreihe von Grotian und Ramsauer[6]) am zweiten Hauptseriendublet des *K* zwischen 50 und 100 KV/cm, wobei die beobachteten Wellenlängenänderungen in der Tat im Verhältnis 1:4 zunehmen. Wegen der Aufspaltung in π- und σ-Komponenten sei wieder auf § 6 verwiesen.

4. Der lineare Effekt und Effekte höherer Ordnung.

Wenn die Feldstärke allmählich zunimmt und die störende Zentralkraft der andern Elektronen auf das Leuchtelektron übertrifft — d. h. wenn die Frequenzänderung durch das äußere Feld größer wird als die Wasserstoffdifferenz des Laufterms einer Linie, ändert sich der Charakter der elektrischen Beeinflussung, und der quadratische Effekt geht allmählich in einen linearen Effekt über. Man kann sich vorstellen, daß die „Periheldrehung" so langsam wird im Vergleich zu der durch das äußere Feld erzeugten Präzession, daß das Atom ebenso wie ein *H*-atom als Dipol wirkt. Dann wird auch der Starkeffekt „wasserstoffähnlich"[2]) (vgl. dazu Fig. 6 und 7). Die Beobachtungen an den $2P$—$6P$ und $2P$—$7P$-linien des *Par-He* bestätigen diese einfache Folgerung der Theorie, wie im vorangehenden bereits besprochen wurde (vgl. Tab. I): bei 7 KV/cm ist der Effekt quadratisch, bei 28 KV/cm bereits linear. Ferner tritt an den Linien der diffusen Nebenserien des *He*, *Li* und andrer Elemente (*Hg*, *Cd*, *Zn*, *Au*, *Ag* ...), deren Laufterme (*D*-terme) sich von den Wasserstofftermen gleicher Hauptquantenzahl wenig unterscheiden, meist schon bei mäßigen Feldstärken ein linearer Effekt auf. Auf Einzelheiten wird in den folgenden Paragraphen näher eingegangen werden.

Bei immer weiter wachsender Feldstärke dürfen die 2. und höheren Potenzen der Feldstärke nicht mehr vernachlässigt werden[7]), und es treten Effekte höherer Ordnung hinzu, die in einer Rotverschiebung sämtlicher Starkeffekt-Komponenten einer Linie bestehen. Diese Effekte sind außer an den *H*-linien der Balmerserie bisher nur an einigen Linien der diffusen Nebenserien des *He* beobachtet worden[8]).

Auch beim *H* ist wenigstens theoretisch der Übergang des quadratischen in den linearen Effekt untersucht worden, und zwar von Kramers[9]): berücksichtigt man nämlich die relativistische Abhängigkeit der Masse des Elektrons von der Geschwindigkeit (einschließlich der Eigendrehung des Elektrons), so ist die Aufspaltung der Wasserstofflinien in die Feinstrukturkomponenten bis zu einem gewissen Grade als das Analogon der verschiedenen Serienarten höherer Atome anzusehen und kann wie diese durch eine störende Zentralkraft beschrieben werden. Daher ist auch der Starkeffekt der Feinstrukturkomponenten der *H*-linien grundsätzlich derselbe wie der der Serienlinien höherer Atome. Er konnte allerdings bisher wegen der allzu großen Breite der Wasserstofflinien nicht oder nur unvollkommen beobachtet werden. Kramers aber hat diesen Effekt und den Übergang in den linearen, tatsächlich beobachteten Effekt auf Grund der Bohrschen Quantentheorie bis in alle Einzelheiten berechnet und viele der Ergebnisse gefunden, die wir in den vorangehenden Paragraphen besprochen haben und in den folgenden besprechen werden, z. B. das Auftreten „verbotener" Linien im elektrischen Feld (vgl. § 5).

Das gleiche Problem ist nach der Quantenmechanik von Schlapp und von V. Rojansky behandelt worden[9a]), ersterer hat die Theorie in der von Darwin und Dirac gegebnen Form benutzt. Die gefundenen Ergebnisse unterscheiden sich von denen die Kramers gefunden, darin, daß bei sehr geringen Feldstärken *F* nur die höchsten Feinstrukturniveaus eines Wasserstoffterms proportional F^2 aufspalten, die andern dagegen proportional der 1. Potenz von *F*. Daher sollen nach dieser Theorie auch einige Feinstrukturkomponenten der *H*-linien elektrische Trennungen proportional *F* selbst zeigen (vgl. hierzu auch W. Pauli jr.[9]). Eine experimentelle Prüfung dieser Folgerung scheint bisher sehr schwierig. Auf den Starkeffekt höherer Atome ist diese Theorie von Schlapp und Rojansky bisher noch nicht übertragen worden.

5. Auftreten neuer, „verbotner" Linien.

Die bemerkenswerteste Wirkung elektrischer Felder auf wasserstoffunähnliche Atome ist das Auftreten neuer Serienlinien, nämlich von Kombinationslinien solcher Terme, die ohne störende Wirkung fremder elektrischer Kräfte nicht miteinander kombinieren können; ihre Frequenz ist daher gleich der Summe oder Differenz der Frequenzen von Linien des Spektrums des ungestörten Atoms. Mit wachsender Feldstärke verschieben

Digitized by Google

sich die „neuen, ohne Feld verbotenen" Linien nach kürzeren oder längeren Wellen, wobei ihre Intensität vielfach rasch anwächst und wobei meist Aufspaltungen in polarisierte Komponenten entstehen. Diese grundlegende Erscheinung wurde zuerst von John Koch[14]) an *He*, kurz darauf von J. Stark[15]) an *Li* beobachtet, wobei die Serien $P - nP$, $S - nS$ und $S - nD$ ($n = 3, 4, 5 \ldots$) gefunden wurden[10]); (betreffs Bezeichnung und Charakterisierung der Terme durch die Nebenquantenzahl k bzw. l vgl. Tab. II).

Tabelle II

Nebenquantenzahl		Termbezeichnung	
k	l	alt	neu
1	0	s, S	S
2	1	p, P	P
3	2	d, D	D
4	3	b, B	F
5	4	e, E	G
6	5	f, F	H
7	6	g, G	J

Außer diesen (etwas isoliert liegenden) Linien treten im elektrischen Feld meist dicht bei den Linien $P - nD$ und $S - nD$ neue Linien auf, die als Kombination desselben P- bzw. S-terms mit den F-, G-, H- . . . termen gleicher Hauptquantenzahl n anzusehen sind. Es sind dies eben die Teillinien, in die diese Linien der diffusen Neben- bzw. Hauptserie scheinbar aufspalten. Dies wurde schon von Stark auf Grund seiner Versuche an *He*- und *Li*-linien im homogenen elektrischen Feld vermutet[16]), von Bohr an Aufnahmen von Nyquist nach der Lo- Surdomethode des inhomogenen Feldes mit Sicherheit erkannt[21]), da die scheinbaren Komponenten mit abnehmender Feldstärke nicht in die ohne Feld allein auftretenden $P - nD$-linien einmünden (vgl. Fig. 2 u. 3).

Die genauere Durchführung dieser Vorstellung, daß es sich hier um das Auftreten neuer, ohne Feld verbotner Kombinationslinien handelt, und ihre einwandfreie experimentelle Bestätigung rührt vor allem von Tschulanowsky[18]), Hansen, Takamine u. Werner[19]) und von Stuart Foster[20]) her. Auf Einzelheiten dieser älteren Arbeiten soll hier nicht eingegangen[10]), sondern nur auf zwei Umstände kurz hingewiesen werden. Schon die D-terme der Bogenspektra der Elemente, an denen diese Erscheinungen bisher beobachtet wurden (vor allem *He*, *Li*, *Cu*, *Au*, *Ag*, *O*, *Cd*, *Zn*, *Hg*), unterscheiden sich relativ wenig vom Wasserstoffterm gleicher Hauptquantenzahl R/n^2, dies gilt a fortiori von den F, G, H- . . termen, so daß die Linien P—nF, -nG, -nH . . . ohne störendes Feld zwischen den Linien $P - nD$ und $P - \frac{R}{n^2}$ liegen müßten; im elektrischen Feld erscheinen sie daher in unmittelbarer Nähe der $P - nD$-linien, als ob sie deren Teillinien wären. Da ferner die Nebenquantenzahl stets kleiner als die Hauptquantenzahl n ist, muß mit wachsendem n d. h. mit wachsender Gliednummer die Zahl der neu auftretenden Kombinationslinien regelmäßig wachsen — z. B. kann neben der Linie P—$4D$ nur die Linie P—$4F$, neben P—$5D$ können die Linien P—$5F$ und P—$5G$ neu auftreten usf. So erklärt sich auch das Anwachsen der Komponenten der Balmerlinien mit wachsender Laufzahl; denn diese sind auch nichts als neue ohne Feld verbotene Kombinationen der Feinstrukturterme (vgl. Kramers[9])).

In elementarer Weise kann man nach Bohr korrespondenzmäßig das Auftreten neuer Kombinationslinien im elektrischen Felde verständlich machen[21]) [24]). Grade wie in einer mehrfach periodischen, rein mechanischen Bewegung durch „störende" äußere Kräfte Kombinationsschwingungen der Partialbewegung erzeugt werden, müssen auch in der mehrfach periodischen Bewegung des Elektrons durch ein „störendes" elektrisches Feld neue Frequenzen entstehen, die als Summe oder Differenz der Frequenzen der harmonischen Komponenten der ungestörten Bewegung aufzufassen und deren Amplituden der äußeren Kraft proportional sind. Ist ω_n die Umlaufzahl des Elektrons, ω_l die Zahl der Periheldrehungen pro Sekunde und ist τ eine beliebige ganze positive Zahl, so enthält die Fourierzerlegung der ungestörten Bewegung die Komponenten $\tau\omega_n \pm 1\omega_l$. Durch Addition bzw. Subtraktion entstehen daher die Frequenzen $\tau\omega_n \pm 0\omega_l$ und $\tau\omega_n \pm 2\omega_l$. Das bedeutet nach dem Korrespondenzprinzip, daß im elektrischen Felde neue Serien auftreten, bei denen sich die (azimutale) Nebenquantenzahl l gar nicht oder um ± 2 ändert. Die Proportionalität zwischen der Amplitude dieser neuen Kombinationen und der Feldstärke bedingt, daß die Intensität dieser Linien dem Quadrat der Feldstärke proportional ist.

In exakter Weise läßt sich das Auftreten der neuen Kombinationslinien unter der Einwirkung elektrischer Felder auf Grund der Quanten- und Wellenmechanik ableiten: ganz allgemein folgt nämlich aus relativ einfachen Symmetriebetrachtungen nach Wigner[28]), daß alle „Auswahlregeln", die das Auftreten von Kombinationen bei Abwesenheit äußerer Felder beschränken, durch ein elektrisches Feld aufgehoben werden; es sind daher im elektrischen Felde alle Kombinationen $\Delta l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ usw. möglich. Zugleich ergibt sich, daß die Aufspaltung der Terme und die Polarisation der Linien durch die-

Digitized by Google

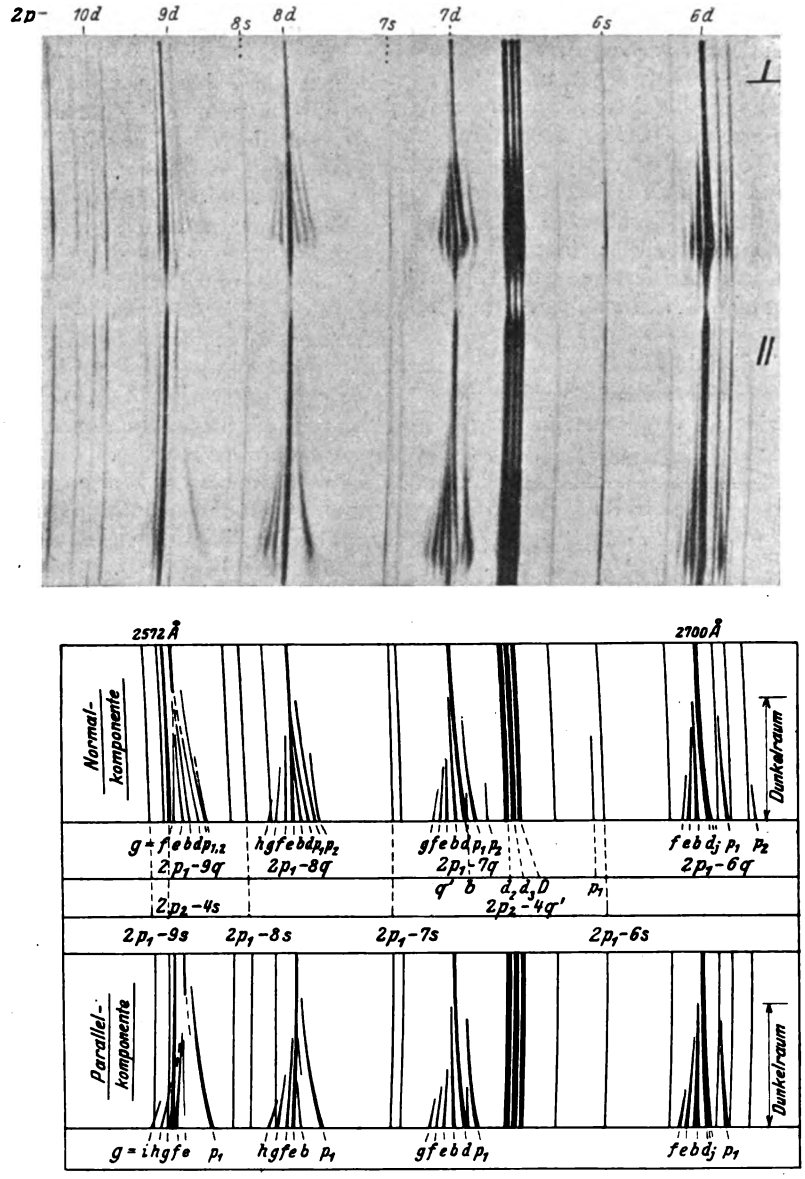


Fig. 2 u. 3.

Elektrische Aufspaltung der $2p$—$6d$, —$7d$, —$8d$, —$9d$, Linien des *Hg* nach Hansen, Takamine und Werner[19]); Deutung der Teillinien als neue, ohne Feld „verbotne" Kombinationslinien 2—np, —nb, —ne, —nf, deren Lage ohne Feld nicht mit den $2p$—nd-linien zusammenfallen würde. Bezeichnung ist noch die alte, vgl. Tabelle II.

selbe Quantenzahl m und durch die gleiche Auswahlregeln wie im magnetischen Felde bestimmt ist, wobei jedoch die Terme mit gleich großem positiven und negativen m-Wert die gleiche Energie besitzen. Dies wird in § 6 näher ausgeführt. Daselbst finden sich auch die Ergebnisse der quantenmechanischen Berechnung der elektrischen Verschiebung und der Feldabhängigkeit der Intensitäten einer Reihe von Linien des Par- und Ortho-Heliums, die Stuart Foster[27]) durchgeführt hat.

Vorher gehen wir noch kurz auf die — historisch ältere — Berechnung des quadratischen Effektes und der Intensitäten neu auftretender Linien auf Grund der quantentheoretischen Dispersionsformel ein (W. Thomas[22]), W. Pauli jr.[23, 24])). Diese Formel liefert die Polarisation des Atoms unter dem Einfluß einer auftreffenden Welle der Frequenz ν. Läßt man diese Frequenz gegen o konvergieren, so erhält man das durch ein äußeres konstantes elektrisches Feld erzeugte elektrische Moment des Atoms und damit

Digitized by Google

die ihr proportionale Energie- und Termänderung des entsprechenden Atomzustandes. Man findet so, daß diese in erster Annäherung dem Quadrat des elektrischen Feldes proportional ist (vgl. Anm. *), S. 370) — zur quantitativen Berechnung der Termänderung bedarf man allerdings der Kenntnis der Wahrscheinlichkeitskoeffizienten der ohne äußeres Feld möglichen Übergänge des Atoms, da, wie Ladenburg und Kramers zeigten[29]), diese Übergangswahrscheinlichkeiten für die Dispersion und daher allgemein für die Beeinflussung des Atoms durch äußere Kräfte maßgebend sind.

Ferner erhält man die Intensitäten der im Felde neu auftretenden Kombinationslinien, indem man die Kramers-Heisenbergschen Formeln für das „inkohärente" Moment — die „inkohärente Streustrahlung" — benutzt und die Frequenz der auffallenden Welle wieder gegen o konvergieren läßt. Wie nämlich die genannten Forscher zeigten[30]), entsteht neben dem kohärenten Moment, deren Frequenz gleich der der auffallenden Welle ν ist, ein inkohärentes Moment anderer Frequenz. Und zwar ist diese erzwungene Frequenz ν' gleich der Summe bzw. der Differenz von ν und einer Eigenfrequenz des Atoms ν_{PQ}. Das Moment der Frequenz $\nu' = \nu \pm \nu_{PQ}$ ist proportional der Amplitude der auffallenden Welle und außerdem abhängig von Frequenzen ν_{PR}, $\nu_{PR'}$ usw. und ν_{QR}, $\nu_{QR'}$ usw. und den zugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten, wo R, R', R'' Nachbarzustände sind, mit denen P und Q ohne äußere Einwirkung kombinieren

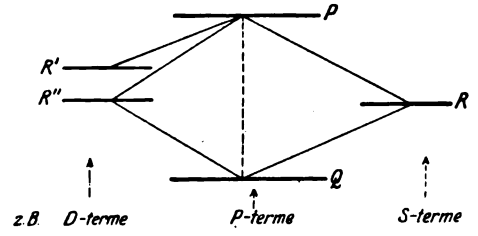


Fig. 4.

können (vgl. Fig. 4). Da für solche Übergänge Δl (bzw. Δk) $= \pm 1$ ist, wird im allgemeinen der Übergang P—Q ohne äußeres Feld „verboten" sein. Unter der Einwirkung eines statischen äußeren Feldes (lim $\nu = 0$) entsteht so ein Moment der Frequenz ν_{PQ}, d. h. der Übergang P—Q wird ohne Feld erzwungen. Seine Intensität (proportional dem Quadrat des erzeugten Momentes) ist daher proportional dem Quadrat der äußeren Feldstärke und abhängig von den Frequenzen und Intensitäten der ohne Feld möglichen Übergänge PR, PR' .... und QR, QR' ... Die Konsequenzen dieser Überlegungen sind an einer Reihe von Linien des *He*-Spektrums von Takamine und Werner experimentell geprüft und bestätigt worden[25]); im einzelnen hat sich gezeigt, daß die Intensitäten der im Feld neu auftretenden Linien $2P$—$4P$ des *Par-He* und $2p$—$4p$ des *Ortho-He* zwischen 7 und 14 KV/cm proportional dem Quadrat der Feldstärke wachsen. Weitere Bestätigungen der Theorie hat Jane Dewey[26]) ebenfalls im Kopenhagener Institut an Intensitäten der Linien $2P$—nQ und $2p$—nq des *He* erbracht ($n = 4, 5, 6, 7$; $Q = P, D, F$ usw.), die z. T. dem Quadrat, z. T. höheren Potenzen der Feldstärke proportional sind und in gesetzmäßiger Abhängigkeit zu den Intensitäten benachbarter Linien des ungestörten Atoms stehen. Jedoch muß betont werden, daß keineswegs die Intensitäten aller im Feld neu auftretender Linien mit der Feldstärke oder mit höheren Potenzen der Feldstärke wachsen — einzelne Linien ändern ihre Intensität im Feld gar nicht oder nehmen mit wachsender Feldstärke an Intensität ab und verschwinden sogar für bestimmte Feldstärken vollständig. Die theoretische Beschreibung dieser Einzelheiten ist nach der älteren Quantentheorie nicht möglich und ist der Quanten- und Wellenmechanik vorbehalten. In der Tat ist es Stuart Foster[27]) gelungen zu zeigen, daß in einigen charakteristischen Fällen an Linien des *He* die beobachteten Verschiebungen und Intensitätsänderungen weitgehend durch die Quantenmechanik berechnet werden können. Dabei muß aber die Aufspaltung der Linien in polarisierte Komponenten berücksichtigt werden, auf die wir nunmehr näher eingehen wollen.

6. Aufspaltung in polarisierte Komponenten.

In der Tat treten in elektrischen Feldern neben der scheinbaren Aufspaltung vieler Linien in Komponenten, die in Wahrheit als neue Kombinationslinien anzusehen sind, auch wirkliche Aufspaltungen in verschieden polarisierte Komponenten auf. Die Zahl und Intensität der bei „normalen" Multipletts auftretenden π- und σ-Komponenten in relativ schwachen Feldern*) kann man nach Bohr und Kramers[9]) in elementarer Weise aus dem Zeemaneffekt ableiten: Aus der Möglichkeit der „adiabatischen" Überführung eines Systems aus einem elektrischen in ein magnetisches Feld folgt, daß in beiden Fällen die gleiche Zahl von Zuständen entsteht, so daß die Quantenzahl m, die die Impulskomponente parallel dem äußeren Feld festlegt, im elektrischen Feld dieselben Werte annimmt und derselben

*) d. h. in solchen Feldern, in denen die durch das Feld erzeugte Frequenzänderung klein gegen die Frequenzdifferenzen der Multiplettlinien ist.

Digitized by Google

„Auswahlregel" folgt wie im magnetischen Felde, d. h. $m = j, j-1, \ldots -(j-1), -j$, wobei j die Quantenzahl des gesamten Drehimpulses des Atoms vorstellt; ferner ändert sich bei der Kombination zweier Terme m entweder gar nicht, dann ist der elektrische Vektor der Linie parallel dem äußeren Felde („$\Delta m = 0$ gibt eine π-Komponente"); oder m ändert sich um ± 1, dann ist der elektrische Vektor senkrecht zum äußeren Felde („$\Delta m = \pm 1$ gibt eine σ-Komponente"). Ein wichtiger Unterschied entsteht aber durch die Verschiedenheit der Symmetrieeigenschaften des elektrischen und magnetischen Feldes. Der elektrische Vektor ist polar, der magnetische ist axial, d. h. im Magnetfeld ist auch eine Umlaufsrichtung festgelegt. Daher bleibt bei Umkehrung des Vorzeichens von m die Energie im elektrischen Felde ungeändert — im Gegensatz zum magnetischen Felde, wo die Zustände mit gleich großem, aber entgegengesetztem m-Wert verschiedene Energie besitzen[24]). Im elektrischen Felde spaltet daher jeder Term in die gleichen Teilterme wie im magnetischen Felde, nur fallen die Niveaus mit $+m$ und $-m$ zusammen*). Dies ist offenbar das elektrische Analogon zur Prestonschen Regel des Zeemaneffekts. Auch die relativen Intensitäten der Starkeffektkomponenten müssen sich aus denen des Zeemaneffektes berechnen lassen, indem entsprechende Summenregeln gelten. Ferner lehrt eine wellenmechanisch-gruppentheoretische Symmetriebetrachtung**), daß (bei ungestrichenen Termen) die Kombination $m = 0 \rightarrow m = 0$ „verboten" ist, wenn sich die Differenz $j - l$ zwischen der inneren Quantenzahl j und der Nebenquantenzahl l um eine ungerade Zahl ändert.

Wenn die durch das äußere Feld bewirkte Verschiebung oder Aufspaltung nicht mehr klein ist gegen die Multiplettaufspaltung (d. h. wenn das Feld nicht mehr „schwach" ist), sind die bisherigen Überlegungen nicht mehr ganz richtig. Die Verhältnisse werden einfach und leicht übersehbar, wenn das Feld sehr stark wird, d. h. wenn die Feldverschiebung groß ist gegen die Multiplettaufspaltung. Dann nämlich verhalten sich die Linien wie Singletlinien der gleichen n- und l-Werte, die Komponente von l (statt von j) in der Feldrichtung wird maßgebend, die Quantenzahl m kann die Werte $l, l-1, \ldots -(l-1), -l$ annehmen[33]) (elektrisches Analagon zum Paschen-Backeffekt).

*) Beim „longitudinalen" Effekt, d. h. bei Beobachtung parallel dem äußeren Feld, gibt es daher auch bei den H-linien keine rechts- und linkszirkularpolarisierte, sondern nur unpolarisierte Komponenten.

**) Nach einer freundlichen mündlichen Mitteilung von E. Wigner, s. a. W. Pauli jr.[23]). Diese Regel gilt für beliebig starke Felder.

Die vorangehenden Überlegungen wurden zum ersten Male an den D-Linien des *Na* bestätigt[31]), wobei die D_2-Linie eine stärker verschobene π- und σ_1-Komponente sowie eine schwächer verschobene σ_2-Komponente, die D_1-Linie nur eine unpolarisierte verschobene Linie liefert*) (vgl. Tab. II). Dann hat Stuart Foster[27]) an den verschiedenen Serien des *He*, besonders des *Par-He* (wegen des *Ortho-He* vgl. unten), im einzelnen gezeigt, daß bei jeder Serie ein charakteristischer Typus („pattern") entsteht der durch eine bestimmte Zahl von π- und σ-Komponenten gekennzeichnet ist. Im Anschluß an diese Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle für eine Reihe von Serien nach obiger Vorschrift die theoretisch zu erwartenden Teilniveaus und die Komponenten nach Zahl und Polarisation zusammengestellt; zugleich ist eine größere Zahl von Beispielen angegeben, in denen diese Typen experimentell untersucht und die erwarteten Komponenten nach Zahl und Polarisation tatsächlich beobachtet worden sind.

Übrigens lehren diese Typen unmittelbar, daß Starks „Gesetz der übereinstimmenden Effekte" (vgl. § 3) nicht mehr gilt, wenn man die Aufspaltung in polarisierte Komponenten berücksichtigt — dann ist eben nicht allein der Laufterm, sondern auch der Grundterm für den Effekt maßgebend.

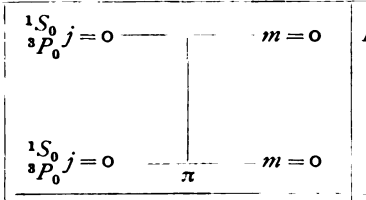
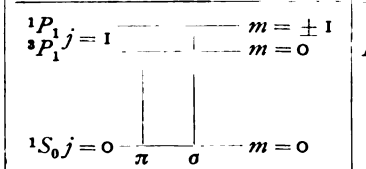
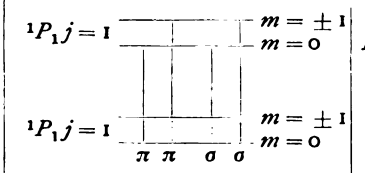
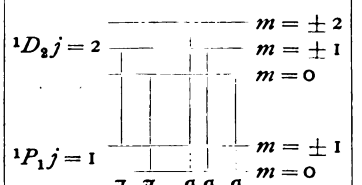
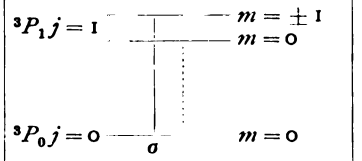
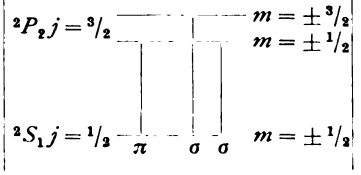
Die Richtigkeit der durch unsere Überlegung erhaltenen „Typen" wird — abgesehen von den in der Tabelle angeführten Beispielen und den von Foster selbst gegebenen Belegen — besonders eindrucksvoll durch Versuche von Ishida und Kamijima an den verschiedensten Bogenlinien des Par- und Orthoheliums erwiesen[32]); die Verfasser haben zwar mit kleiner Dispersion, aber dafür mit außerordentlich großen Feldstärken gearbeitet, die z. T. bis 600 KV/cm angegeben sind. Während die S_0—S_0-Linien des *Par-He* der Theorie gemäß nur eine — sehr schwach verschobene — π-Komponente, und die S_0—P_1 und P_1—S_0 Kombinationen nur je 1π- und 1σ-Komponente liefern, geben die P_1—P_1-Linien je 2, bei höherem Feld deutlich getrennte π- und σ-Komponenten; und die P_1—D_2-Linien geben im elektrischen Feld nicht nur die erwarteten P—F- und P—G-Kombinationen usw., sondern diese spalten ebenso wie die P—D-Linien selbst in der Tat in je 2 π- und 3 σ-Komponenten. Bei den *Ortho-He*-linien liegt meist der Fall des „sehr starken" Feldes vor, da die „natürliche" Aufspaltung dieser Linien (in Triplets, die ja unter den üblichen Bedingungen als Dublets erscheinen) sehr gering ist. So gibt die $2s$—$3s$-Linie

*) Hier sind auch die höchsten bisher erreichten Feldstärken als „schwach" im obigen Sinne anzusprechen (vgl. Anm. *) S. 377).

Digitized by Google

Tabelle III.

Starkeffekttypen.

Serienart	Anzahl der π-Komponenten	Anzahl der σ-Komponenten	Niveauschema	Element	Beispiel		Beobachter
$^1S_0-{}^1S_0$ $^3P_0-{}^3P_0$	1	0		*Par-He*	$2S-5S$	3650	Liebert
					$2S-6S$	3467	Foster
				O-He	$2s-6s$ (vgl. dazu S. 378)	2850	Foster u. a.
				Hg	$2p_3-np_3$		Hansen Takamine u. Werner[19])
$^1S_0-{}^1P_1$ $^1S_0-{}^1D_1$ etc.	1	1		*Par-He*	$2P-5S$	4438	Foster u. a.
					$2S-4P$	3956	Foster u. a.
$^1P_1-{}^1S_0$ $^1S_0-{}^3P_1$				*Hg*	$1S-2p_2$	2537	Hanle[34])
$^1P_1-{}^1P_1$	2	2		*Par-He*	$2P-4P$	4911	Foster u. a.
					$-5P$	4383	
					$-6P$	4143	
$^1P_1-{}^1D_2$ $-{}^1F_3$ $-{}^1G_4$	2	3		*Par-He*	$2P-4D$	4922	Foster u. a.
				O-He	$2p-4d$	4472	
					$-4f$	(4472)	
					$-5f$	(4025)	
$^3P_1-{}^3P_0$	0	1		*Hg*	$2p_2-np_3$		Hansen Takamine u. Werner[19])
$^2S_1-{}^2P_2$	1	2		*Na*	$3s-3p_2$	5890	Ladenburg[31])
				K	$4s-5p_2$	4044	Gortrian u. Ramsauer[6])
					$-6p_2$	3446	

($\lambda=4277$) nur eine selbst bei 500 KV/cm wenig verschobene π-Komponente, gerade wie die $2s$—$6s$-Linie nach Foster[27]) und die $^1S_0$—$^1S_0$-linien des *Par-He*, während die Kombination $^3S_1$—$^3S_1$ nach unseren Überlegungen 2π- und 2σ-Komponenten liefern sollte; ferner geben die Linien $2p$—$3p$, $-4p$, $-5p$ und $-6p$ sogar nur 1π- und 1σ-Komponente, während die entsprechenden $^1P_1$—$^1P_1$-linien des *Par-He* im elektrischen Felde 2π- und 2σ-Komponenten haben. Doch scheint dies kein Widerspruch gegen die Theorie zu sein, sondern an der allzugeringen Aufspaltung der 2 Komponenten zu liegen (vgl. die unten dargelegte quantenmechanische Theorie Fosters[27])).

Dagegen weiß man seit Nyquist[17]), daß einzelne Komponenten, die erst durch das elektrische Feld sichtbar werden, mit wachsendem Feld im Gegensatz zur elementaren Theorie tatsächlich verschwinden. Dies tritt, wie Foster

Digitized by Google

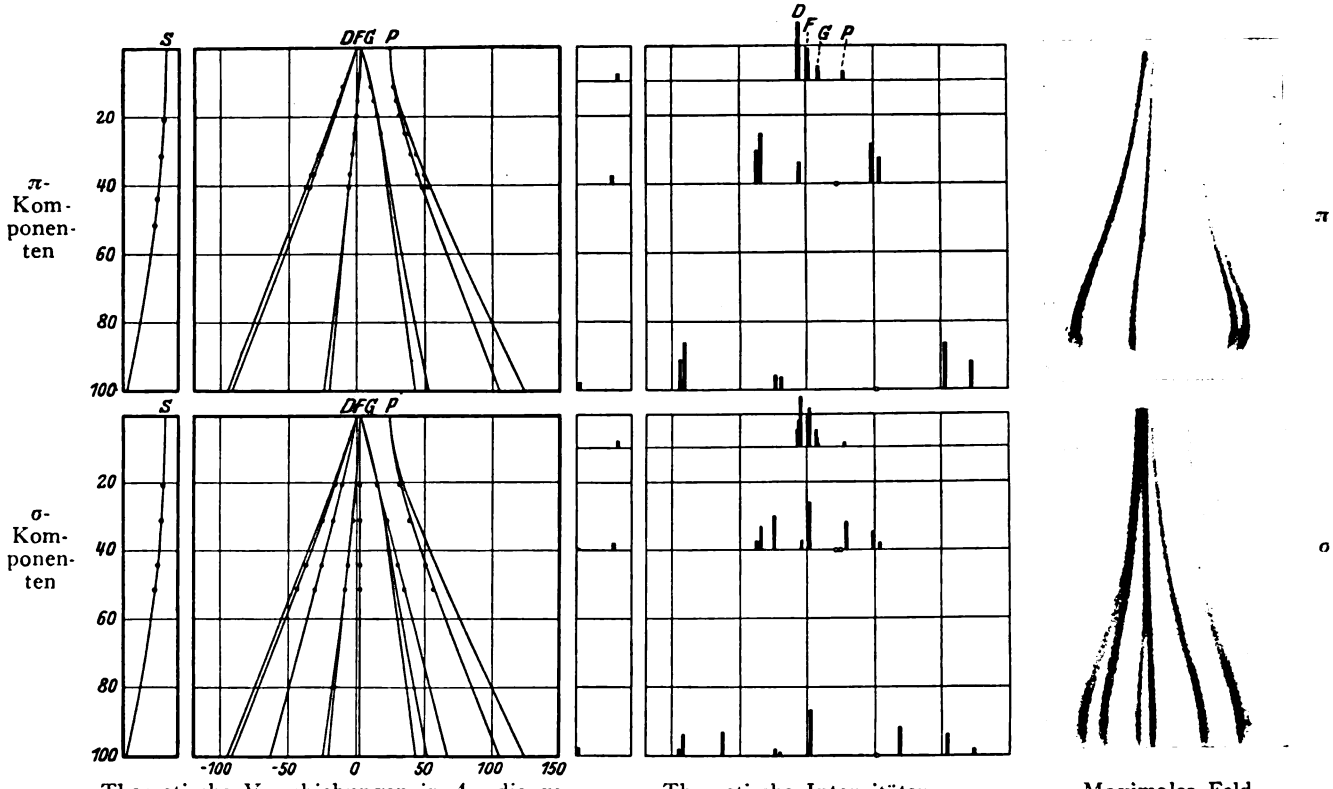


Fig. 5.

Elektrische Aufspaltung der $2P-5D$-linie (λ 4388) des *Par-He*; Kombinationslinien $2P-5P$, $-5F$, $-5G$ und polarisierte Komponenten nach Stuart Foster[27]). Besonders bemerkenswert ist das Verschwinden der π-Komp. der $2P-5G$-linie bei ~ 40 KV/cm Vergleich zwischen Beobachtung und Theorie.

und andere schon vor mehreren Jahren fanden, z. B. bei der $2^1P_1-5^1D_2$-Linie des *He* ($\lambda = 4388$) ein: die π-Komponente der erst im elektrischen Felde dicht neben dieser Linie erscheinenden Kombinationslinie $2P-5G$ nimmt mit wachsender Feldstärke an Intensität wieder ab und verschwindet bei etwa 40 KV/cm vollständig, um bei über 100 KV/cm (nach den zitierten Versuchen von Ishida und Kamijima) wieder zu erscheinen; ferner tritt bei mäßiger Feldstärke nur 1 σ-Komponente dieser Linie auf, während unsere Überlegung 3 erwarten läßt.

Diese Erscheinung, sowie alle Einzelheiten bezüglich elektrischer Verschiebung und Feldabhängigkeit der Intensitäten der Par- und Ortho-Heliumlinien

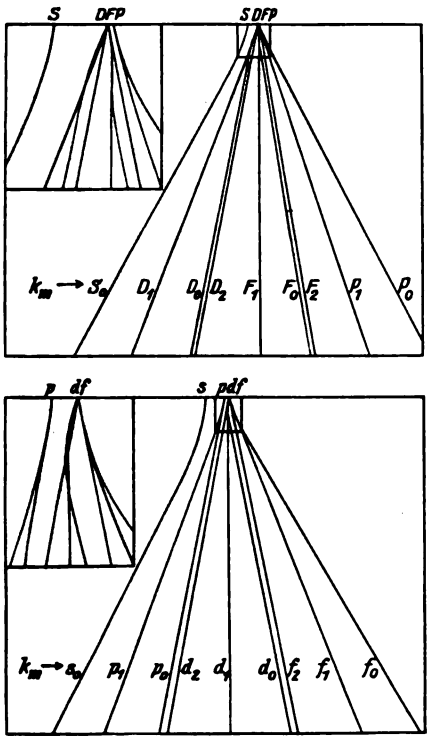
$$\begin{matrix} 2S \\ 2P \end{matrix} - nQ\,, \qquad \begin{matrix} Q = S, P, D, F, G \\ n = 4{,}5 \end{matrix}$$

sind durch eine ausführliche quantenmechanische Störungstheorie, die Stuart Foster unter der Anleitung von Bohr und Heisenberg ausgeführt hat, vollständig theoretisch gedeutet worden[27]). Die Rechnung ist mit Matrizen nach den von Born, Heisenberg und Jordan sowie von Pauli angegebenen Vorschriften ausgeführt, wobei gleichzeitig zwei Störungen des *H*-Atoms berücksichtigt werden: Erstens die Abänderung des inneren Feldes, die durch die Anwesenheit des zweiten Elektrons beim *He* hervorgerufen und durch die Wasserstoffdifferenzen der *He*-Terme gemessen wird, und zweitens die Störung durch das äußere Feld. Dadurch, daß die wahren *He*-Terme — ähnlich wie in Beckers Theorie des quadratischen Starkeffekts[2]) — eingesetzt werden, ist die Theorie zwar als halb empirisch zu bezeichnen, sie liefert aber gerade dadurch eine gute Annäherung an die beobachteten Tatsachen.

Das Elektron wird bei der Rechnung als Punktladung behandelt, d. h. seine Eigenrotation (sein magnetisches Moment) und daher die Komplexstruktur der *Ortho-He*-Linien werden vernachlässigt*); ebenso wird die Frequenzänderung der $2P$- und der $2S$-Terme nicht berücksichtigt, da sie verschwindend klein ist gegen die der $4Q$- und $5Q$-Terme (vgl. § 2 u. 3). Die berechneten Verschiebungen stimmen durchweg mit den experimentellen Werten vollständig oder nahezu

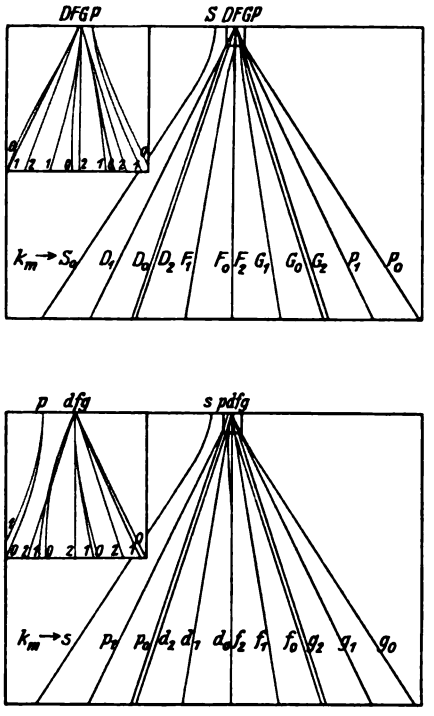
*) d. h. „sehr starkes Feld", vgl. S. 378, 2. Absatz.

Digitized by Google



$2P-4Q$ des *Par-He* und $2p-4q$ des *Ortho-He*

Fig. 6.



$2P-5Q$ des *Par-He* und $2p-5q$ des *Ortho-He*

Fig. 7.

Theoretisch berechneter Übergang der unsymmetrischen Aufspaltung der Heliumgruppen $2P-4Q$, $5Q$ und $2p-4q$, $5q$, wie sie bei mäßig starken Feldern beobachtet wird, in ein ganz symmetrisches Bild bei „sehr starken" Feldern, das der linearen symmetrischen Aufspaltung der Balmerlinien entspricht, nach Stuart Foster[27]). (Elektrisches Analogon zum Paschen-Bark-Effekt).

überein. Die Intensitäten sind zwar nicht quantitativ gemessen, qualitativ aber stimmen auch hier die Beobachtungen mit den theoretischen Ergebnissen überein. Speziell ergibt die Rechnung, daß die zwei praktisch zusammenfallenden π-Komponenten der Kombination $2P-5G$ verschwinden, wenn ihre Frequenz gleich der Frequenz wird, die die Linie $2P-5G$ ohne Feld haben würde, und das tritt gerade bei etwa 40 KV/cm ein — in völliger Übereinstimmung mit dem oben genannten experimentellen Befund (vgl. Fig. 5); die Ursache hierfür ist das Verschwinden der Matrix, durch die die Intensitäten der die π-Komponenten liefernden Kombination der Teilniveaus $m = 0$ und $m = 1$ des $5G$-Terms mit den entsprechenden des $2P$-Terms bestimmt sind; dagegen verschwindet die Matrix der Kombination des Terms $5G_{m=2}$ mit $2P_{m=1}$ nicht, — daher tritt eine und nur eine σ-Komponente dieser Linie auf. Auch die Matrizen der Linien $2S_{m=0} - 5G_{m=0}$ verschwinden nicht, so daß die π- und σ-Komponenten dieser Linie auftreten. So ist die theoretisch geforderte Existenz aller drei Teilniveaus des $5G$-Terms experimentell bestätigt — nur gewisse „Übergänge" verschwinden für bestimmte Feldstärken. Das Entsprechende gilt für andere Linien $2P-nQ$ und ist die Erklärung für das Verschwinden einzelner Komponenten.

Indem Foster das elektrische Feld weiter und weiter wachsen läßt, zeigt er theoretisch, wie die zunächst ganz unsymmetrische Starkeffektaufspaltung der betrachteten *He*-Linien allmählich in die vollkommen symmetrische Struktur des Starkeffektbildes der *H*-Linien übergeht — gerade wie Kramers[9]) den Übergang von dem Starkeffektbilde der Feinstrukturkomponenten der *H*-Linien zum wirklich beobachteten symmetrischen Bilde des Starkeffekts dieser Linien mit wachsendem Felde auf Grund der Bohrschen Theorie verfolgen konnte (vgl. Fig. 6 u. 7).

7. Zusammenfassung.

Zusammenfassend können wir auf Grund des vorliegenden Berichtes behaupten, daß alle bisher beobachteten wesentlichen, z. T. recht komplizierten und mannigfaltigen Erscheinungen bei der elektrischen Beeinflussung der Serienlinien höherer Elemente durch die heutige Quantentheorie wieder-

Digitized by Google

gegeben werden. Es bleiben nur gewisse einzelne Intensitätsanomalien, z. B. die von Stark und Liebert[15]) gefundenen Änderungen des Intensitätsverhältnisses aufeinander folgender Glieder der *P—P*-Serie des *O—He* und des *Li* mit wachsender Feldstärke, die theoretisch bisher nicht gedeutet worden sind. Ferner sind bei Neon, Argon, Sauerstoff und einigen schwereren Elementen verschiedene Effekte beobachtet worden[35]) die noch der Klärung durch das Experiment bedürfen, ehe ihre theoretische Erklärung in Angriff genommen werden kann. Besonders erfolgreich ist die Theorie bisher bei den vielen Serien des *He*, und man kann wohl sagen, daß der Starkeffekt an diesen Linien eine ebenso glänzende Bestätigung für die Quanten- und Wellenmechanik darstellt, wie der Starkeffekt an den Wasserstofflinien für die Bohrsche Theorie.

Literatur

1) Die Bedeutung des „Termdefekts" für die Größe des Starkeffekts wurde zuerst von N. Bohr erkannt (Phil. Mag. **27**, 506, 1914; s. a. Abh. über Atombau S. 76, 86, 116 usf. 1921, sowie die unter 21) zitierten Untersuchungen Bohrs. Die vollständige ältere Literatur findet sich z. B. in dem Art. Starkeffekt von J. Stark, Handb. d. Experiment. Phys. Bd. 21 u. in dem demnächst erscheinenden Artikel des Verf. in Müller-Pouillets Lehrb. d. Phys. (11. Aufl.) Bd. II, 2 Kap. 40.

2) R. Becker, Zeitschr. f. Phys. **9**, 332, 1922.

2a) J. Stark, Ann. d. Phys. **56**, 586, 1918.

3) W. Thomas, Zeitschr. f. Phys. **34**, 586, 1925.

4) A. Unsoeld, Ann. d. Phys. **82**, 390, 1927.

5) Vgl. dazu auch J. Stark, Ann. d. Phys. **78**, 425, 1925, der, ohne Bezug auf die älteren Arbeiten von Bohr, Becker usw. die Bedeutung der „Wasserstoffdifferenz" des Lauftermes einer Linie für die Größe des Starkeffekts zahlenmäßig an vielen Beispielen belegte. Da er jedoch für die Effekte an den verschiedensten Linien höherer Atome eine lineare Feldabhängigkeit — wie bei den Wasserstofflinien — annahm, sind die von ihm aus dem Zahlenmaterial gezogenen Folgerungen nur zum Teil richtig.

6) Die quadratische Feldabhängigkeit wurde zuerst beobachtet an Linien des *He* und *Li* von J. Stark, Ann. d. Phys. **48**, 210, 1915, H. Lüssem, ebenda **49**, 879, 1916, und von G. Liebert, Ann. d. Phys. **56**, 587, 593, 1918; sodann von R. Ladenburg an den *D*-Linien des *Na*- (Physik. Zeitschr. **22**, 549, 1921; Zeitschr. f. Phys. **28**, 51, 1924), der zugleich im Anschluß an N. Bohr und H. A. Kramers (Zeitschr. f. Phys. **3**, 199, 1920) den grundsätzlichen Unterschied dieses quadratischen Effektes vom linearen Effekt der Wasserstofflinien und seine allgemeine Bedeutung für Linien höherer Atome mit Termen großer Wasserstoffdifferenz betonte. Vgl. ferner über den experimentellen Nachweis des quadratischen Effektes J. Stuart Foster, Phys. Rev. **23**, 667, 1924; Proc. Roy. Soc. **114**, 47, 1927, sowie W. Grotrian u. G. Ramsauer, Physik. Zeitschr. **28**, 846, 1927.

7) Vgl. die theor. Untersuchungen nach der älteren Quantentheorie von P. Epstein, Ann. d. Phys. **51**, 184, Anm. 1, 1916 und von A. M. Mosharrafa, Phil. Mag. **44**, 371, 1922; sowie die quantenmechanischen Rechnungen von P. Epstein, Phys. Rev. **28**, 708, 1926; G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **38**, 527, 1926; J. Waller, ebenda S. 640; J. H. van Vleck, Proc. Nat. Ac. of Sc. **12**, 662, 1926.

8) T. Takamine u. N. Kokubu, Mem. Coll. Sc. Kyoto **3**, 271, 1919 (Deutung durch A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **65**, 36, 1921); M. Kiuti, Jap. Journal Phys. **4**, 13, 1925; J. St. Foster, Astrophys. Journ. **63**, 191, 1926; Y. Ishida u. S. Hiyama, Sc. Pap. Inst. of Physical u. Chemical Research Nr. 152, Tokyo 1928; Y. Ishida u. G. Kamijima, ebenda Nr. 160, 1928.

9) H. A. Kramers, Zeitschr. f. Phys. **3**, 199, 1920; diese Untersuchung ist ausführlich besprochen und weitergeführt von W. Pauli jr., Handb. d. Phys., Bd. 23, Ziff. 23.

9a) R. Schlapp, Proc. Roy. Soc. (A) **119**, 313, 1928; Vladimir Rojansky, Phys. Rev. **33**, 1, 1929.

9b) C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. (A) **116**, 227, 1927; ebenda **117**, 610, 1928.

10) Über diese Erscheinungen wurde bereits im Zusammenhang mit anderen spektroskopischen Erforschungen des Atombaus in dieser Zeitschrift berichtet von F. Paschen, **24**, 402, 1923. Daselbst findet sich auch die Darstellung älterer Arbeiten, auf die deshalb hier gar nicht oder nur kurz eingegangen wird.

11) J. Stark u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. **43**, 1017, 1914.

12) Y. Yoshida, Mem. Coll. Sc. Kyoto **3**, 287, 1919.

13) T. Takamine, Astrophys. Journ. **50**, 23, 1919.

14) J. Koch, Ann. d. Phys. **48**, 98, 1915.

15) J. Stark, ebenda S. 210; s. a. Ann. d. Phys. **56**, 547, 1918, sowie G. Liebert, ebenda S. 589.

16) J. Stark, Ann. d. Phys. **58**, 721, 1919.

17) H. Nyquist, Phys. Rev. **10**, 226, 1917; N. Bohr, Quantentheorie der Linienspektra Teil III, S. 155 (aus dem Jahre 1918, zuerst veröffentlicht 1922).

18) W. Tschulanowsky, Zeitschr. f. Phys. **16**, 300, 1923 (s. a. F. Paschen, Ann. d. Phys. **50**, 901, 1916).

19) H. M. Hansen, T. Takamine u. Sven Werner, Math. Phys. Mitt. d. Kgl. Dän. Ges. d. Wiss. V, 3, 1923.

20) J. Stuart Foster, Phys. Rev. **23**, 667, 1924.

21) N. Bohr, Quantenth. der Linienspektra I, 49/50, II, 155, s. ferner Guthrie lecture, Proc. Phys. Soc. London 1922, S. 275, spez. S. 300, sowie Ann. d. Phys. **71**, 246, 1923.

22) W. Thomas, Zeitschr. f. Phys. **34**, 595, 1925.

23) W. Pauli jr., Math. Phys. Mitt. d. Kgl. Dän. Ges. d. Wiss. VII, 3, 1925.

24) Ders., Handb. d. Phys., Bd. 23, Art. Quantentheorie spez. S. 55, 94, 245 ff.

25) T. Takamine u. Sven Werner, Naturw. **14**, 47, 1926.

26) J. Dewey, Phys. Rev. **28**, 1108, 1926.

Digitized by Google

27) J. Stuart Foster, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 47, **117**, 137, 1927.

28) E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **43**, 624, 1927, spez. § 17.

29) R. Ladenburg, Zeitschr. f. Phys. **4**, 451, 1921; H. A. Kramers, Nature, **113**, 673, 1924.

30) H. A. Kramers u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **31**, 681, 1925, spez. § 4.

31) R. Ladenburg, Zeitschr. f. Phys. **28**, 51, 1924; H. Kopfermann u. R. Ladenburg, Sitzber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 420; Ann. d. Phys. **78**, 659, 1925.

32) Y. Ishida u. G. Kamijima, Sc. Pap. Inst. Phys. and Chem. Res. Nr. 160, 1928.

33) vgl. F. Hund, Linienspektre, Berlin bei Springer 1927, S. 78.

34) W. Hanle, Zeitschr. f. Phys. **35**, 346, 1926.

35) Wegen ausführlicher Literatur vgl. die in Anm. 1 genannten Artikel.

Nachtrag bei der Korrektur.

Nach Abschluß des vorangehenden Berichts ist eine wichtige Arbeit von J. St. Foster und W. Rowles über den Starkeffekt in Neon erschienen (Proc. Roy. Soc. **123** A, 80, 1929), in der ältere Versuche von H. Nyquist (Phys. Rev. **10**, 226, 1917, ausführlich diskutiert von K. W. Meißner, Mitt. d. physik. Ges. Zürich 1919) mit verbesserten Hilfsmitteln fortgeführt, wesentlich erweitert und in vielen Punkten korrigiert werden. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit sollen hier im Rahmen des vorangehenden Berichts kurz besprochen werden. — Die Deutung der beobachteten Effekte ist allerdings dadurch erschwert, daß es sich bei den untersuchten Neonlinien zum Teil um anomale Multipletts handelt; nur die tiefsten *Ne*-Terme lassen sich bekanntlich nach dem Russel-Saunders-Schema für normale Multipletts kennzeichnen. Mit dieser Einschränkung ist folgendes zusammenfassend zu sagen:

1. An einer Reihe von Termen zeigt sich eine quantitative Bestätigung der Bohr-Becker-Beziehung, daß $\Delta\imath/\lambda$ proportional ist $1/\delta$, dem reziproken Wert des Termdefekts, und es bestätigt sich wieder, daß diese Beziehung für „sehr kleine" Werte von δ nicht mehr gilt (vgl. § 3).

2. Des weiteren bestätigen sich die in § 5 und § 6 angegebenen Gesetzmäßigkeiten. Speziell sind die beobachteten Typen („pattern") der „scharfen" und der „diffusen" Nebenserienlinien und der Kombinationslinien in keinem Fall komplizierter und in den meisten Fällen identisch mit den entsprechenden des *Par-He*, d. h. denen die die gleichen n- und l-Werte haben, vgl. Tabelle III und die Darlegungen des § 6. Eine beträchtliche Zahl von diffusen und von Kombinations-Linien liefert allerdings nur je 1 π- und 1 σ-Komponente. Dieser Typus ist zugleich durch eine relativ große Verschiebung in — absolut genommen — sehr kleinen Feldern ausgezeichnet.

3. Das in § 6 angegebene elektrische Analogon zum magnetischen Paschen-Back-Effekt wird an vielen Neonlinien deutlich beobachtet: mit wachsendem Feld entsteht durch die Verschiebung der verschiedenen Teile einer komplexen Linie (eines Multipletts) eine Verschmelzung der Struktur, und es bildet sich der „normale" Starkeffekt aus, der für die entsprechenden Singletlinien charakteristisch ist[33]). Allerdings ist dies nur ein „partieller" Paschen-Back-Effekt, da nur die höheren Terme einer Linie merklich beeinflußt werden. Naturgemäß ist dieser Effekt unsymmetrisch relativ zur ursprünglichen Liniengruppe. Außerdem entstehen symmetrische Typen dadurch, daß eine Gruppe von Linien, die zum Teil erst im Feld herauskommen, zusammenwirken: jeder einzelne kombinierende Term ist komplex und verschmilzt in höheren Feldern zu einem einzelnen Starkeffekt, der meist von denen der Nachbarn unterschieden werden kann; die ganze Gruppe der verschiedenen Typen zusammen bildet schließlich ein nahezu symmetrisches Bild — ähnlich wie es von St. Foster[27]) für den Fall einiger *He*-Linien berechnet und in den Figuren 6 und 7 des § 6 graphisch dargestellt worden ist.

Auf weitere Einzelheiten kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

(Eingegangen 18. März 1929.)

Digitized by Google

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Beiträge zur Kenntnis des Ramaneffektes.

Von A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch.

Wir geben zuerst einen Überblick über die Ergebnisse jener unserer Ramanversuche, von denen der eine Teil (aliphatische Substanzen) in den Wiener Berichten vor kurzem veröffentlicht wurde, der andere Teil (aromatische Substanzen) demnächst an gleicher Stelle ausführlich beschrieben werden wird. Hierauf soll speziell der Fall des Benzols eingehender besprochen und dann über unsere Erfahrungen betreffend den Ramaneffekt in Lösungen sowie über den (bisher allerdings nur qualitativ untersuchten) Temperatureinfluß berichtet werden.

Die von uns verwendete Versuchsanordnung lehnt sich an die von W. Wood[1]) angegebene an. Der Leuchtkörper der erregenden *Hg*-Lampe wurde so nahe, als es seine Armatur gestattete, an das zu bestrahlende Gefäß, ein Glasrohr von 13 cm Länge und 3,4 cm Weite, herangebracht (vgl. Fig. 1); dessen Stirnflächen waren bei den Erstversuchen[2]) vom Glasbläser möglichst eben hergestellt, bei den späteren Versuchen aber säurefest angekittete Glasplatten. Das Untersuchungsgefäß war von einem Kühlrohr umgeben (5 cm Weite), in dem strömendes, unter Umständen vorgewärmtes Wasser für die Aufrechterhaltung der gewünschten Temperatur (meist 16—20°) sorgte. Diese Glasapparatur und das Leuchtrohr befanden sich ungefähr in den Brennlinien eines sie umhüllenden elliptischen Spiegels, der aus einem entsprechend geformten, innen vernickelten Messingrohr bestand und mit seinem oberen Teil aufgeklappt werden konnte. Die Träger für die *Hg*-Lampe, die Glasbestandteile und der Spiegel waren auf einem gemeinsamen Grundbrett befestigt, das mit der ganzen Apparatur zum Zünden der Lampe gekippt werden konnte.

Das in der Fig. 1 nach rechts gehende Streulicht fiel ohne weitere Zwischenoptik auf den nahe herangeschobenen Spalt eines Zeissschen

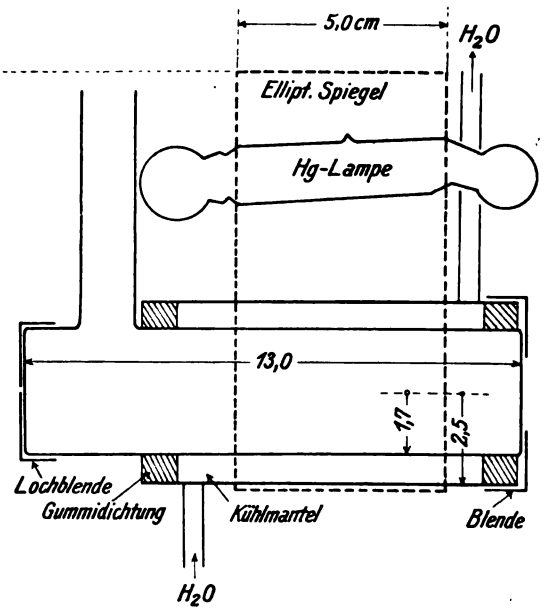


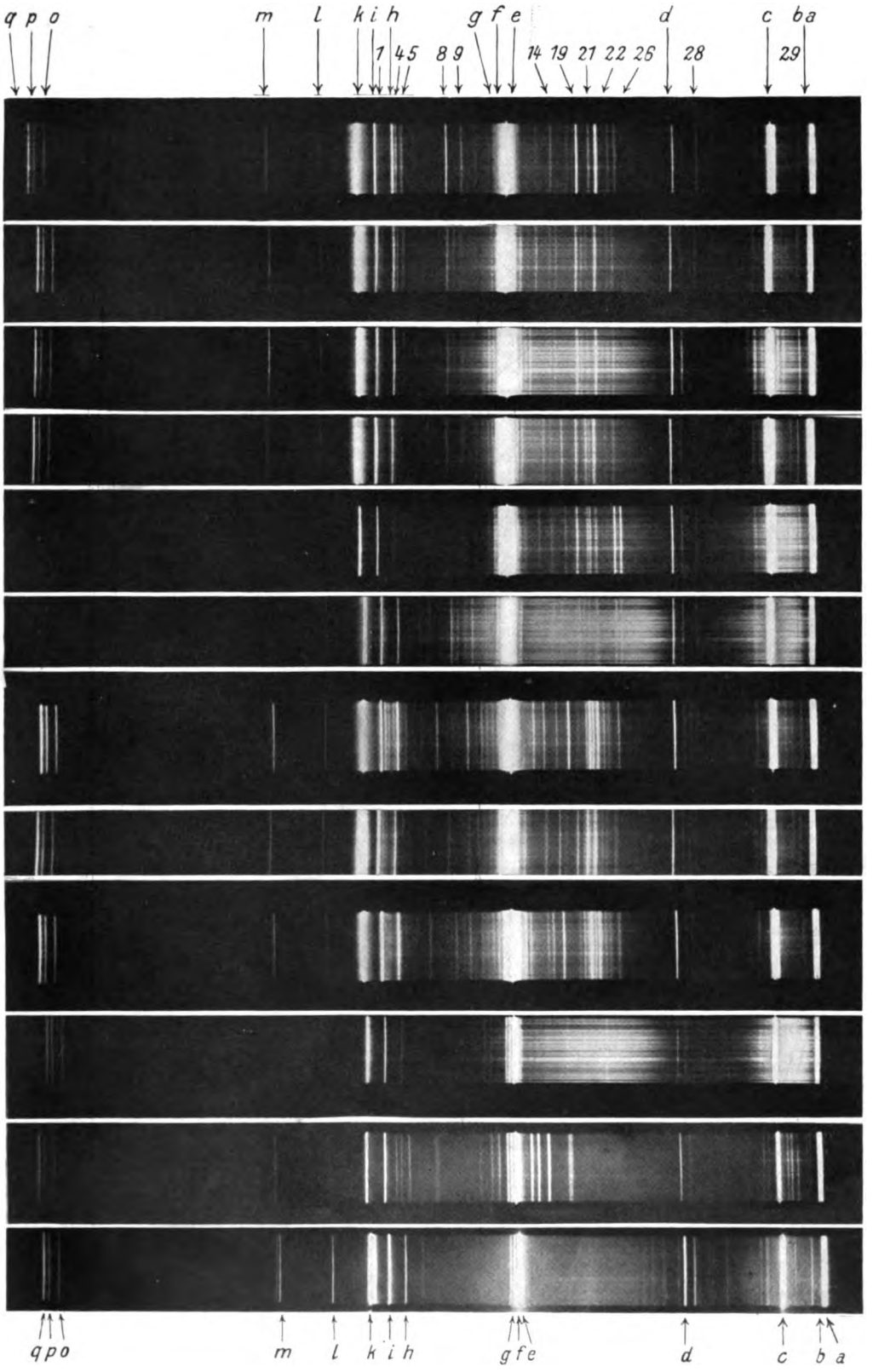
Fig. 1.

Spektrographen mit Rutherfordprisma. Die Länge des Spektrums von 4100—5800 A. E. betrug 3,3 cm; die Ausmessung der Platte erfolgte mit einem Zeissschen Meßmikroskop, wobei als Bezugslinien die unverschoben gestreuten *Hg*-Linien selbst dienten.

Die Wellenlängen (λ_0 in A. E.), Wellenzahlen $\left(\nu_0' = \frac{\nu_0}{c} = \frac{1}{\lambda_0}\text{ in cm}^{-1}\right)$ der erregenden *Hg*-Linien, sowie ihre im weiteren zur Abkürzung verwendeten Bezeichnungen — vgl. dazu

1) W. Wood, Phil. Mag. **6**, 729, 1928.
2) A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch, Wien. r. IIa, **138**, 41, 1929.

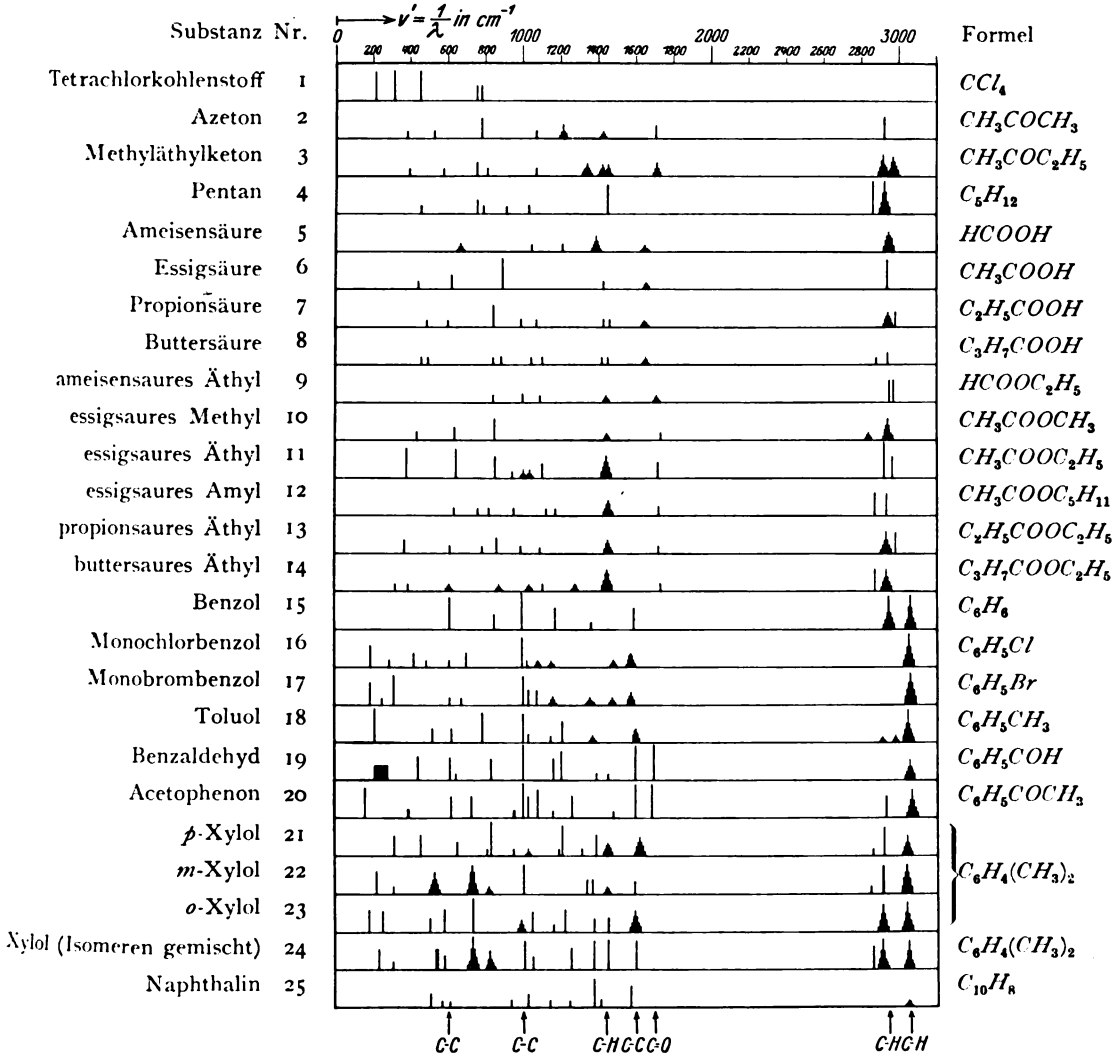
Digitized by Google



A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, Beiträge zur Kenntnis des Ramaneffektes. Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

auch auf Tafel VII das unterste Spektrum — und, in Klammern beigesetzt, die ungefähren Intensitätsverhältnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Hat die unverschobene Erregerlinie die Wellenzahl ν'_1, die von ihr erregte (nach rot oder blau) verschobene Linie die Wellenzahl ν'_1, so soll $\nu' = \nu'_0 \mp \nu'_1$ als Wellenzahl der „Ramanlinie", oder kurz als Ramanfrequenz bezeichnet werden.

Tabelle I. Wellenlängen und Wellenzahlen der erregenden *Hg*-Linien.

λ_0 in A. E.	5790,7	5769,6	5460,7	4916,0	4358,3	4347,5	4339,2	4108,1
$\nu'_0 = 1/\lambda_0$ in cm^{-1} . . .	17265	17328	18308	20336	22938	22995	23039	24335
Bezeichnung	a (10)	b (10)	c (10)	d (10)	e (10)	f (6)	g (6)	h (5)
λ_0 in A. E.	4077,8	4046,8	3984,0	3906,4	3662,9	3654,8	3650,2	
$\nu'_0 = 1/\lambda_0$ in cm^{-1} . . .	24516	24705	25098	25592	27293	27353	27388	
Bezeichnung	i (7)	k (7)	l (5)	m (5)	o (6)	p (6)	q (10)	

1. Die Ramanfrequenzen in organischen Substanzen.

Mit der oben beschriebenen Anordnung konnte die Expositionszeit bei etwa 80 Volt Betriebsspannung und rund 3 Ampere auf $2^1/_2$ Stunden herabgedrückt werden. Die Versuchsbedingungen der Aufnahme (Spannung und Stromstärke der Lampe, Expositionszeit, Behandlung der Platte) wurden in allen Fällen tunlichst gleichartig gehalten um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse angenähert zu wahren. Die untersuchten Substanzen waren fast immer die reinsten bei Kahlbaum erhältlichen, mußten aber gewöhnlich ein- oder mehrmals destilliert bzw. ausgefroren werden, um sie von dem sonst im Streuspektrum auftretenden kontinuierlichen Untergrund, der die Messung erschweren kann, wenigstens einigermaßen zu befreien.

Taf. VIII gibt in graphischer Darstellung die Ramanfrequenzen für 25 der von uns untersuchten organischen Substanzen; Nr. 1—14 beziehen sich auf Verbindungen der Fettreihe, Nr. 15—25 auf aromatische Verbindungen. Zu jeder Substanz wurden auf der Wellenskalenabszisse die gefundenen Ramanlinien eingetragen; die Höhe der Linien ist ein Maß der (nur ganz roh) geschätzten Intensität, wobei aber Intensitäten unter 1 und über 5 nicht mehr voneinander unterschieden wurden. Verbreiterte, diffuse Linien sind durch Schraffierung angedeutet. Kopien der für einzelne der Substanzen (Nr. 1, 15 bis 23 und 25) erhaltenen Originalaufnahmen sind auf Tafel VII zusammengestellt. Bezüglich des Benzols Nr. 15 und Naphthalins Nr. 25 vergleiche man die folgenden Abschnitte 2 und 3; bezüglich der vorkommenden Isomeren unsere Bemerkung in den „Naturwissenschaften" 1929, p. 366.

Einige dieser Substanzen wurden auch von anderen Beobachtern bearbeitet; man vergleiche etwa: P. Pringsheim, B. Rosen[1]) (Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Monochlorbenzol, Toluol, *p*-Xylol); C. E. Bleecker[2]) (Xylolgemisch); R. W. Wood (l. c.) (Tetrachlorkohlenstoff, Benzol); S. Venkateswaran[3]) (Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure), J. Cabannes, P. Daure[4]) (Benzol), C. V. Raman, K. S. Krishnan[5]) (Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff), W. Gerlach[6]) (Benzol).

Eine eingehendere Diskussion des der Taf. VIII zugrunde liegenden, jedoch noch nicht ganz durchgearbeiteten und ergänzungsbedürftigen Zahlenmaterials müssen wir einem späteren Zeitpunkt vorbehalten und uns jetzt mit einigen Hinweisen begnügen. — Vor allem fällt beim Anblick von Taf. VIII die Frequenzlücke zwischen $\nu' = 1800$ und $2800\ cm^{-1}$ auf, die in den Ultrarotmessungen kein Analogon hat. Die Ramanfrequenzen zwischen 2800 und 3100 scheinen, wie ja bereits mehrfach festgestellt wurde, nur in Substanzen mit *CH*-Bindungen aufzutreten; und zwar die Werte 2840—2980 in der aliphatischen, die Werte 3040—3060 in der aromatischen Reihe (bezüglich der Ausnahme in Benzol vgl. den folgenden Abschnitt). Die Ramanfrequenz $\nu' = 1640$—1740 erscheint in allen untersuchten Fällen nur, wenn im Molekül eine $C{=}O$-Bindung vorhanden ist. Für die mit wenigen Ausnahmen in allen Substanzen vorhandene und sehr konstante Frequenz bei 1450 dürfte ebenfalls die *CH*-Bindung, und zwar wahrscheinlich die aliphatische

1) P. Pringsheim, B. Rosen, Zeitschr. f. Phys. **50**, 741, 1928.
2) C. E. Bleecker, Zeitschr. f. Phys. **50**, 781, 1928.
3) S. Venkateswaran, Phil. Mag. **7**, 597, 1929.
4) J. Cabannes, P. Daure, C. R. **186**, 1533, 1928.
5) C. V. Raman, K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. **122**, 23, 1929.
6) W. Gerlach, Ann. d. Phys. (5) **1**, 301, 1929.

Digitized by Google

verantwortlich zu machen sein. Die einfache Ringbildung scheint durch die Frequenzen bei 600, 1000, 1600 charakterisiert.

2. Der Ramaneffekt in Benzol.

Das Ramanspektrum des Benzols ist bereits in verschiedenen Laboratorien untersucht worden, wobei bezüglich der Intensitätsangaben angenäherte, bezüglich der Frequenzangaben im allgemeinen gute Übereinstimmung herrscht; vollkommen ist diese aber auch in letzterer Hinsicht nicht. Die Ausmessung der Spektralaufnahmen selbst führt zwar bezüglich der Lage der verschobenen Linien zu Zahlenwerten, die sich meist nur um einige Einheiten der letzten Stelle der zugehörigen Wellenzahlen (im Bereiche von etwa $\nu' = 24440$ bis $\nu' = 17000$ cm^{-1}) voneinander unterscheiden; dagegen sind die Meinungen über die Zuordnung zu den erregenden Quecksilberlinien nicht immer gleich und dies führt zu Verschiedenheiten in den Angaben über die Frequenzdifferenzen und damit über die betreffenden Eigenfrequenzen des Moleküles. Da der Mechanismus des Ramaneffektes — trotz Quantenmechanik — noch nicht geklärt ist und da die Deutung der errechneten Eigenfrequenzen — trotz Ultrarotspektroskopie und Molekültheorie — noch ganz unsicher ist, so werden die experimentellen Angaben die Grundlagen zur theoretischen Diskussion stellen müssen; es wird daher vielleicht angebracht sein, wenn die nicht völlige Eindeutigkeit dieser Angaben ausdrücklich hervorgehoben wird. Der Fall des Ramaneffektes an Benzol, der im folgenden diskutiert wird, hat dabei noch ein chemisches Sonderinteresse.

In Tabelle II sind zunächst die Ergebnisse einiger Beobachter über die Ramanfrequenzen des Benzols zusammengestellt. Raman und Krishnan (l. c.) ebenso wie Cabannes und Daure (l. c.) arbeiteten mit gefilterter Strahlung; bei den ersteren wurde das blaue Quecksilbertriplet als Erreger verwendet, bei den letzteren sowohl dieses, als die Linie $\lambda = 4047$ A. E. Bezüglich der Zuordnungssicherheit ist das Filterverfahren wohl kaum einwandfrei, da kein Filter existiert, das alle andern Spektralbereiche vollkommen auslöscht, wenn es einen engen Bereich in merklicher Stärke hindurchläßt; darauf kommt es aber an, wenn nicht auf schwache Trabanten der durchgelassenen Linien verzichtet werden soll aus Sorge, daß sich bei längerer Exposition starke Trabanten des Auslöschungsbereiches doch noch bemerkbar machen könnten. Wood (l. c.), Pringsheim und Rosen (l. c.) sowie wir selbst, arbeiteten mit dem ganzen Quecksilberspektrum als Erreger.

Tabelle III enthält die von uns direkt gemessenen Wellenzahlen der auf der photographischen Platte auftretenden verschobenen Linien, ihre ungefähre Schwärzungsdichte und die getroffene Zuordnung (bei mehrfacher Zuordnungsmöglichkeit ist die voraussichtlich weniger maßgebende in eckige Klammern gesetzt). Die angegebenen Zahlen unterscheiden sich ein wenig

Tabelle II. Die Ramanfrequenzen [in cm^{-1}] des Benzols.

Raman, Krishnan .		605	849	991	1176			1592		3061
Cabannes, Daure . .				990	1170			1580		3060
Wood	266	604	848	987, 994				1581, 1606		3060
Pringsheim, Rosen .		615 (3)	867 (2)	995 (4)	1183 (3)		1479 (2)	1591 (2) 1605 (2)		3059 (3)
Dadieu, Kohlrausch		604 (4)	846 (2)	994 (10)	1174 (3)	1363 (0)		1588 (3)	2946 (5)	3058 (8)

Tabelle III. Die verschobenen Linien des Benzolspektrums.

Nr.	ν'	J	Zuordnung	Nr.	ν'	J	Zuordnung	Nr.	ν'	J	Zuordnung
1	24441	2	$q - 2947$	10	23340	$^1/_2$ br	$k - 1366 [i]$	20	21829	oo	$f - 1166$
2	24406	1	$p - 2947 [m]$	11	23120	1	$k - 1585$	21	21758	5 br	$k - 2947 = e - 1180$
3	24335	5	$Hg\,h [= o - 2958 =$	12	22656	$^1/_2$ br	$m - 2926$	22	21650	8 br	$k - 3055$
			$= q - 3053]$	13	22535	$^1/_2$ br	$m - 3057$	23	21578	o	$e - 1360$
4	24294	5 br	$p - 3059$	14	22335	4	$e - 603$	24	21526	o	?
5	24231	4 br	$o - 3061$	15	22155	oo	$f - 840$	25	21458	2 br	$i - 3058$
6	24101	3	$k - 604$ [l]	16	22090	2	$e - 848$	26	21346	3 br	$e - 1592$
7	23856	$^1/_2$	$k - 849$	17	22048	1	$g - 991 [l]$	27	19990	oo!	$e - 2948$
8	23707	7	$k - 998$ [i]	18	22005	2	$f - 990$	28	19884	3	$e - 3054$
9	23522	3	$k - 1183 [i]$	19	21944	10	$e - 994$	29	17700	2	$c - 608$

Digitized by Google

von den in den Wiener Berichten mitgeteilten Daten, da wir mittlerweile den Versuch wiederholt und die Ergebnisse kombiniert bzw. gemittelt haben.

Aus Tabelle II ist zunächst ersichtlich, daß Wood abweichend von den anderen Autoren eine Ramanfrequenz mit $\nu' = 266$ cm^{-1} angibt; er ordnet die auch von uns gemessene Linie Nr. 1 (Tab. III) der *k*-Linie als Erreger zu und findet eine Bestätigung dieser Zuordnung in der Existenz einer von keinem andern Beobachter gefundenen Linie mit $\nu' = 24249$, die bei Zuordnung zur erregenden *i*-Linie wieder auf den Wert um 266 führt. Wir halten diese Zuordnung für unwahrscheinlich, weil bei der Stärke der Linie 1 nicht einzusehen ist, warum dann nicht dieselbe Ramanfrequenz auch als Trabant der *e*-Linie auftritt; eine Linie bei 22938—266 = 22672 konnte aber in keinem der bisherigen Spektrogramme — wir selbst haben ihrer mehrere zur Verfügung — festgestellt werden. — Dagegen fehlt bei Wood laut Tabelle II die Ramanfrequenz um 1175; dies rührt daher, daß in seiner Aufnahme merkwürdigerweise die starke Linie Nr. 21 nicht auftritt, so daß auch die Linie Nr. 9 nicht der *k*-, sondern der *i*-Linie als Erreger zugeschrieben wird; gegen diese Zuordnung spricht jedoch schon die große Intensität der Linie 9.

Pringsheim und Rosen geben (Tabelle II) eine verhältnismäßig kräftige Ramanfrequenz bei $\nu' = 1479$ an; sie erklären damit das Auftreten der zur *f*- und *e*-Linie als Trabanten gehörigen Linien Nr. 24 und 25; sie stützen diese Zuordnung anscheinend dadurch, daß das ultrarote Absorptionsspektrum eine kräftige Absorptionsstelle bei ungefähr derselben Wellenzahl hat. Auch wir haben nach unserer ersten Messung dieselbe Zuordnung getroffen. Doch sind wir auf Kosten der Erklärbarkeit der schwachen Linie Nr. 24 davon abgekommen aus folgenden Gründen: 1. Es gibt noch keinen gesicherten Grundsatz, von dem man sich in der Frage leiten lassen könnte, ob eine ultrarote Absorptionsstelle als Ramanfrequenz auftritt oder nicht (vgl. jedoch Cl. Schaefer[1])). 2. Von den zwei fraglichen Linien Nr. 24 und 25 ist letztere stark genug, daß ihr Auftreten auch bei den Filterversuchen von Raman-Krishnan bzw. Cabannes-Daure zu erwarten wäre. 3. Die Linie ist auch stark genug, daß das Ausbleiben des entsprechenden zur *k*-Linie gehörigen Trabanten, d. i. einer Linie bei 24705 — 1479 = 23226, unverständlich ist. Eine solche Linie ist aber in keiner der bestehenden Aufnahmen vorhanden.

Wir selbst geben abweichend von den anderen Autoren zwei neue Ramanfrequenzen an, eine bei 1363, die andere bei 2946; die erste Frequenz stützt sich auf die Existenz der Linien Nr. 10 und 23, von denen die erstere auch in der Woodschen, die letztere in der Pringsheimschen Aufnahme zu finden ist. Von wesentlich größerem Interesse als diese schwache Frequenz ist die zweite mit $\nu' = 2946$. Denn das Vorhandensein dieser Ramanfrequenz steht nicht nur im Gegensatz zum Befunde der andern Autoren (Tabelle II), sondern auch zu der im 1. Abschnitt besprochenen Erfahrung, daß $\nu' = 2940$ der aliphatischen *CH*-Bindung zukomme, und steht in Widerspruch mit den Ergebnissen der Ultrarot-Beobachtungen sowie mit der allgemeinen Annahme von der Gleichartigkeit der *H*-Bindungen im Benzol. Trotzdem glauben wir an der Existenz dieser Frequenz festhalten zu müssen. Wir gründen unsere Zuordnung auf die Linien Nr. 1, 2, 12, 21 und 27 der Tabelle III. Linie Nr. 1 wurde nur von Wood beobachtet und durch eine Ramanfrequenz 266 erklärt; die Unwahrscheinlichkeit dieser Zuordnung wurde oben besprochen. Linie 2 wurde weder von Wood noch von Pringsheim-Rosen beobachtet. Linie 12 wurde von uns nur auf einer Aufnahme, hier aber deutlich erhalten. Linie 21 wird von allen Autoren gefunden und mit der Ramanfrequenz 1180 erklärt; daß aber diese Erklärung nicht hinreicht, ergibt sich daraus, daß die korrespondierende Linie Nr. 9 in unseren Spektrogrammen durchwegs scharf, Nr. 21 dagegen breit und diffus erscheint. Wir erklären dies durch die Überlagerung der diffusen Ramanfrequenz 2946. Die Linie Nr. 27 endlich ist zwar in der Mikrophotometerkurve ganz schwach angedeutet, ist aber in unseren auf Perutz, Perorto-Braunsiegel oder Herzog, Ortho-Isodux gemachten Spektrogrammen normalerweise nicht vorhanden. Erst bei Sensibilisierung der Platten mit Pinaflavol und Pinacyanol wurde Nr. 27 mit freiem Auge deutlich, unter dem Meßmikroskop eben noch zur Einstellung hinreichend erkennbar; es ist begreiflich, daß diese Linie bei den Filterversuchen der Tabelle I nicht zum Vorschein kam.

Wir halten somit die Existenz der Ramanfrequenz 2946 auch im Benzol für gesichert. Ihr Auftreten als eine Folge von Verunreinigung des verwendeten Benzols zu erklären, erscheint kaum angängig; denn erstens wurde das bei Kahlbaum reinst erhältliche und zur Molekulargewichtsbestimmung verwendete Benzol benützt; zweitens änderte auch zweimalige fraktionierte Destillation über Natrium nichts am Ramanbefund, außer daß der kontinuierliche Untergrund schwächer wurde. Und drittens müßte diese Verunreinigung in ganz unwahrscheinlich hohem Grade vorhanden sein, um für eine so kräftig auf-

1) Cl. Schaefer, Zeitschr. f. Phys. **54**, 153, 1929.

Digitized by Google

Tabelle IV. Benzol + Tetrachlorkohlenstoff.

	C_6H_6: CCl_4:	100 Proz. 0 Proz.		95 Proz. 5 Proz.		80 Proz. 20 Proz.		60 Proz. 40 Proz.		40 Proz 60 Proz.		20 Proz. 80 Proz.		0 Proz. 100 Proz.		C_6H_6 CCl_4
Nr.	Zuordn.	ν_1'	J	ν_1'	J	ν_1'	J	ν_1'	J	ν_1'	J	ν_1'	J	ν_1'	J	Zuordn.
1	$k-998$	23707	7	23709	6	23710	4	23708	5	23705	3	23712	2			
2	$k-1183$	23522	3	23524	2	23526	2	23525	2	23522	1					
3								23396	00	23394	1	23403	1/2	23396	1	$e+458$
4						23255	1/2	23252	1	23253	1	23254	1	23250	2	$e+312$
5								23158	1	23155	1	23162	2	23157	3	$e+219$
6				22725	1/2	22721	2	22723	3	22723	5	22724	4	22724	5	$e-214$
7				22631	1/2	22631	3	22627	3	22627	5	22630	4	22629	5	$e-309$
8				22548	00			22540	00	22544	0	22543	00	22541	1/2	$f-454$
9				22485	1/2	22485	3	22483	3	22484	5	22480	4	22485	5	$e-453$
10	$e-603$	22335	4	22339	3	22337	3	22335	2	22334	1					
11				22162	1/2	22170	0	22165	1	22179	1	22171	2	22182	2	$e-756$
12										22151	1			22158	2	$e-780$
13	$e-848$	22090	2	22095	2	22096	1/2	22096	1/2	22092	00					
14	$f-990$	22005	2	22006	2	22009	1/2	22009	1	22008	00					
15	$e-994$	21944	10	21948	8	21946	6	21948	6	21945	6	21951	3			
16	$k-2947$	21758	5	21744	3	21768	2	21765	2	21759	1	21770	1/2			
17	$k-3055$	21650	8	21652	6	21654	5	21651	5	21643	3	21655	1			

tretende Ramanfrequenz verantwortlich gemacht werden zu können[1]).

Die Richtigkeit dieser Argumentierungen und der Zuordnung dieser Linie zu einer *CH*-Bindung vorausgesetzt, scheint also kein anderer Ausweg zu bleiben als die allerdings wenig wahrscheinliche Annahme, daß die *H*-Kerne des Benzolringes nicht gleichartig gebunden sind.

Eine weitere am Beispiel des Benzols diskutierbare grundsätzliche Frage ist das Auftreten von „antistokesischen" (nach kürzeren Wellenlängen verschobenen) Linien. Raman und Krishnan finden bei ihrem Filterversuch zwei verschobene schwache Linien, die eine bei $\nu' = 23928$, die andere bei $\nu' = 23541$ und schreiben sie den antistokesisch auftretenden von der *e*-Linie erregten Ramanfrequenzen 990 und 605 zu. Es ist auffallend, daß von allen anderen Beobachtern nur Wood die erstere der beiden Linien erhält, während z. B. wir trotz anscheinend günstigerer Intensitätsverhältnisse auf keiner unserer Benzolaufnahmen auch nur eine Andeutung dieser Linien finden können. Sicherlich ist der positive Befund Ramans überzeugender, als unsere negative Aussage; immerhin ist es bemerkenswert, mit welcher Intensität alle von uns untersuchten Halogenderivate (Tetrachlorkohlenstoff, Monochlor-, Dichlor-, Monobrombenzol) antistokesische Linien liefern, während in den restlichen organischen Substanzen solche Linien nicht feststellbar waren, also, wenn überhaupt, nur verhältnismäßig sehr schwach vorhanden sein können; obwohl eine ganze Anzahl dieser Substanzen Linien mit ebenso kleiner Verschiebung wie die Halogenderivate aufweisen. Negativ in dieser Beziehung waren (außer an Halogenderivaten) auch die Versuche von Pringsheim und Rosen, Cabannes und Daure, von Carelli, Pringsheim und Rosen[1]), von Bleecker, von Venkateswaran und Karl[2]) an Alkoholen und von Venkateswaran an Fettsäuren. So daß man doch den Eindruck gewinnt, daß die Halogenbindungen eine Ausnahmestellung einnehmen, wenn auch vielleicht nur in quantitativer Hinsicht.

3. Der Ramaneffekt in Lösungen.

Bereits Pringsheim und Rosen erwähnen, daß das an einem Gemisch von C_6H_6 und CCl_4 gewonnene Ramanspektrum eine exakte Superposition der für die beiden Komponenten charakteristischen Spektren sei, daß also die Lage der verschobenen Linie durch die Eigenschaften der Nachbarmoleküle nicht geändert werde. Da wir die Absicht haben Tetrachlorkohlenstoff mit seinem günstig gelegenen Spektrum als Lösungsmittel für Substanzen zu verwenden, die unter

1) Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen sind zwei neue Ramanarbeiten erschienen, von R. W. Wood (Phil. Mag. **7**, 859, 1929) und von A. Petrikaln und J. Hochberg (Zeitschr. f. phys. Chemie B, **8**, 217, 1929). Wood benutzt ein Heliumrohr als Erreger, Petrikaln eine Uriollampe. In den in beiden Arbeiten wiedergegebenen Reproduktionen des Benzolspektrogrammes ist die um 2940 verschobene Linie deutlich zu erkennen. In allen von Petrikaln mitgeteilten Tabellen glauben wir Zuordnungsfehler aufzeigen zu können, so daß einige der dort erschlossenen Ramanfrequenzen nicht vorhanden sind und die stellenweise Verschiedenheit gegenüber unsern Resultaten verschwindet.

1) A. Carelli, P. Pringsheim, B. Rosen, Zeitschr. f. Phys. **51**, 511, 1928.

2) S. Venkateswaran und A. Karl, Zeitschr. f. phys. Chem. B. **1**, 166, 1928.

Digitized by Google

Tabelle V. Essigsäure in Wasser gelöst (Molprozente).

Nr.	Essigsäure 100 Proz.			50 Proz.		33 Proz.		Nr.	Essigsäure 100 Proz.			50 Proz.		33 Proz.	
	Zuordng.	J	ν'	J	ν'	J	ν'		Zuordng.	J	ν'	J	ν'	J	ν'
1	$q-2940$	3	24448	1	24444	—	—	13	—	—	—	oo	22235	oo	22230
2	$p-2945$	2	24408	1/2	24412	—	—	14	—	—	—	oo	22147	—	—
3	$k-444$	oo	24216	—	—	—	—	15	$e-889$	4	22049	1	22049	1	22051
4	?	oo	24185	—	—	—	—	16	—	—	—	oo	21920	—	—
5	$m-1442$	1/2	24150	2	24149	1	24154	17	—	—	—	oo	21821	—	—
6	$k-619$	1	24086	—	—	—	—	18	$k-2929$	5	21776	3	21761	1	21769
7	$k-891$	3	23814	1	23820	0	23818	19	?	0	21700	—	—	—	—
8	$i-882$	oo	23634	—	—	—	—	20	$i-2926$	1/2	21590	oo	21570	oo	21583
9	$k-1435$	0	23270	—	—	—	—	21	$e-1414$	1/2	21524	oo	21523	—	—
10	?	oo	22568	—	—	—	—	22	$e-1656$	1	21282	—	—	—	—
11	$e-435$	0	22503	—	—	—	—	23	?	oo	20964	—	—	—	—
12	$e-616$	3	22322	0	22329	oo	22333	24	$e-2935$	0	20003	0	19987	—	—

den normalen Versuchsbedingungen nur im festen Zustand vorkommen, haben wir dieses „Prinzip der ungestörten Superposition" ebenfalls an C_6H_6—CCl_4-Gemischen näher untersucht.

Es wurden Benzol und Tetrachlorkohlenstoff in fünf Lösungen in solchen Gewichtsmengen gemischt, daß sich die Mol-Zahlen (oder wegen des nahe gleichen Molvolumens auch die Volumina) verhielten wie 95 : 5, 80 : 20, 60 : 40, 40 : 60, 20 : 80. In allen Fällen wurde die Spannung an der *Hg*-Lampe möglichst gleich gehalten und dieselbe Zeit ($2^1/_2$ Stunden) exponiert. Ein Teil der auf den fünf Platten gemessenen Linien, und zwar die stärkeren Linien in der Umgebung des blauen *Hg*-Triplets sind zusammen mit den Werten für die reinen Substanzen in Tabelle IV wiedergegeben. Der Vergleich der Frequenzen zeigt, daß innerhalb der Versuchsgenauigkeit keine Spur einer Frequenzveränderung zu bemerken ist, daß also der Befund von Pringsheim und Rosen vollauf bestätigt erscheint. Überraschend ist, daß selbst bei nur fünf Volumprozenten die CCl_4-Linien noch deutlich zum Vorschein kommen; nicht nur bei $2^1/_2$ Stunden Expositionszeit, sondern auch nach nur 1 Fünftel dieser Zeit, wie ein weiterer Versuch zeigte.

Wir haben diese Additivität der Spektren z. B. verwendet um das Ramanspektrum des Naphthalins (vgl. Tafel VII Nr. 25) zu ermitteln. Naphthalin wurde in etwa 50grädigem CCl_4 gelöst (200 g CCl_4 + 100 g Naphthalin), die Lösung im Heißwassertrichter filtriert, in das von einem Wassermantel mit durchlaufendem Heißwasser umgebenen Versuchsgefäß eingefüllt und die Füllung während der Exposition wegen allmählicher Braunverfärbung zweimal erneuert. Es ergab sich ein Spektrum mit 42 verschobenen Linien, aus welchen sich ohne Zuordnungsschwierigkeiten einerseits die bereits bekannten Ramanfrequenzen des CCl_4, andererseits als überbleibende und dem Naphthalin zuzuschreibende Frequenzen die in Taf. VIII Nr. 25 eingetragenen Werte ergaben. Bemerkenswert am Resultat erscheint uns, daß die für Benzol und seine Derivate so charakteristischen Frequenzen bei 600, 1000, 1600, 3050 hier merklich zurücktreten gegen die Frequenz $\nu' = 1377$, die in Benzol, wenn überhaupt, nur schwach, bei Toluol schon kräftiger, bei Xylol stark ausgebildet ist; die Frequenz 2946 scheint nicht vorhanden zu sein.

Wir haben weiter versucht, ob sich bei der Lösung einer organischen Säure in Wasser die eintretende Dissoziation bemerkbar macht. Es wurde Essigsäure im Wasser im Molverhältnis 1 : 1 und 1 : 3 gelöst. Die gefundenen verschobenen Linien für die Lösungen und für die reine (mehrfach ausgefrorene) Säure enthält Tabelle V. Die mit der Intensität $J = oo$ bezeichneten Linien liegen an der Sichtbarkeitsgrenze und können auch durch Zufälligkeiten des Plattenkornes vorgetäuscht sein; berücksichtigt man dies, so wird man aus der Tabelle kaum mehr ablesen können, als die begreifliche Tatsache der Intensitätsabnahme mit fortschreitender Verdünnung. Nur die Linie Nr. 5 bildet diesbezüglich eine ungeklärte Ausnahme, die sich jedoch bei den korrespondierenden Linien 9 und 21 nicht wiederholt. Erwähnt sei das starke Auftreten des bei der wasserfreien Säure nur schwach vorhandenen kontinuierlichen Untergrundes, der eine nicht vermeidliche Schwierigkeit für die Linienmessung und damit für die Lösung der Aufgabe darstellt.

Einen eindeutigen Hinweis auf die Existenz eines neuen Komplexes, etwa eines CH_3COO-Ions konnten wir also nicht gewinnen. Die Gesicherten der beobachteten Linien sind diejenigen, die der mit den Estern analog gebauten „Pseudosäure" zukommen. Daß schwache Frequenzen, die für die in geringer Konzentration vorhandene ionisierte Säure charakteristisch sind, durch den kontinuierlichen Untergrund verdeckt wurden,

Digitized by Google

Tabelle VI. Temperatureinfluß.

Linien Nr.	Frequenzerhöhung			Frequenzerniedrigung				klass. Streuung	
	3	4	5	6	7	9	11, 12	I	II
9° C	5,2	5,8	8,6	32,3	35,5	39,0	13,0	23	48
15° C	6,6	7,0	11,0	29,2	33,0	35,0	10,0	26	49
32° C	4,0	8,0	10,5	29,0	31,8	33,0	9,5	42	58
52° C	5,5	5,2	8,6	25,0	29,0	29,5	10,8	49	69

wäre immerhin möglich; denn daß die gesuchten Frequenzen nicht kräftig vertreten sein werden, ist schon deshalb zu erwarten, weil Carelli-Pringsheim-Rosen bei der sicherlich stark dissoziierenden wäßrigen Salpetersäure die für das NO_3-Ion als charakteristisch angesehene Frequenz bei 1040 cm^{-1} ebenfalls nur in sehr geringer Intensität nachweisen konnten; während die Frequenzen bei 696 und 1300 cm^{-1}, die sowohl in $NaNO_2$ als in Salpetersäure auftreten und, da man letztere als Verbindung $OH \cdot NO_2$ auffassen kann, wahrscheinlich dem NO_2-Komplex und demnach der ungespaltenen Salpetersäure zukommen, mit großer Intensität erhalten wurden.

4. Der Einfluß der Temperatur.

Das Ramanspektrum von CCl_4 wurde bei den Temperaturen 9°, 15°, 32°, 52° mit einer Expositionszeit von je einer Stunde auf derselben Platte aufgenommen und der in der Umgebung des *Hg*-Triplets gelegene Bereich mit einem Moll-schen Mikrophotometer ausphotometriert. Das schematisierte[1]) Photometerbild einer dieser vier Aufnahmen zeigt Fig. 2. Die eingesetzten arabischen Ziffern entsprechen der Liniennumerierung von Tabelle IV, die römischen Ziffern I und II entsprechen den Stellen kleinster Schwärzung zwischen den Linien *e* und *f*, *f* und *g* des *Hg*-Triplets. Die zur quantitativen Verwertung der Photometerangaben nötigen Vorarbeiten sind noch nicht vollendet; für die hier beabsichtigte qualitative Verwertung dürfte es genügen, den Abstand der jeweiligen Umkehrpunkte von der strichlierten Linie als rohes Maß der Linienintensität bzw. (bei I und II) der Überstrahlung durch klassische Streuung zu verwenden. Diese Abstände bei den vier Temperaturen sind in Tabelle VI zusammengestellt.

In Übereinstimmung mit den Angaben anderer Autoren (vgl. insbesondere K. S. Krishnan[2])), zeigt die Tabelle qualitativ: 1. Die nach rot verschobenen Linien (Nr. 6, 7, 9, 11/12) verlieren an Intensität bei zunehmender Temperatur. 2. Die klassische Streuung (I, II) gewinnt an Intensität bei zunehmender Temperatur. Dagegen ist drittens in diesem allerdings sehr rohen Bewertungsvorgang die theoretisch zu erwartende und auch

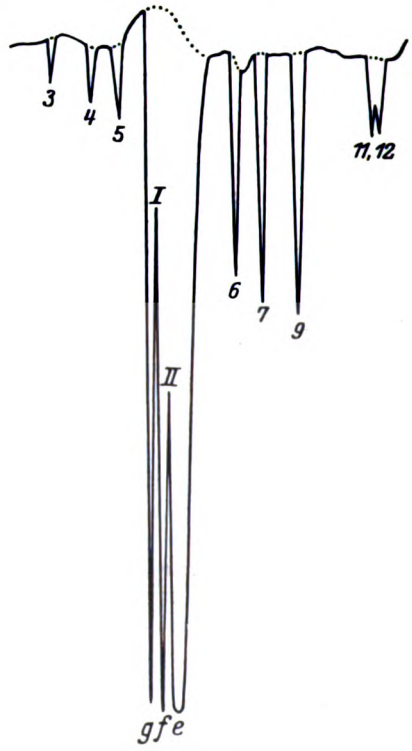


Fig. 2.

von verschiedenen Autoren angegebene Zunahme der Intensität der nach violett verschobenen (antistokesischen) Linien kaum merklich; eine endgültige diesbezügliche Aussage muß der quantitativen Auswertung der Mikrophotometerangaben vorbehalten werden.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Ramanfrequenzen in 25 organischen Substanzen (aliphatische und aromatische Reihe) angegeben und bezüglich der Zuordnung zu den Bindungen des Moleküles kurz diskutiert.

1) Ein Mißgeschick (Reißen der Fäden des Registriergalvanometers) verhinderte es im letzten Augenblick, die für die Reproduktion bestimmten Photometerkurven bereitzustellen.

2) K. S. Krishnan, Nature **122**, 650, 1928.

Digitized by Google

2. Es wird auf die häufig mangelnde Eindeutigkeit bei der Zuordnung der verschobenen Linien hingewiesen und dieselbe im speziellen Falle des Benzols näher besprochen. Außer der für die aromatische *CH*-Bindung charakteristischen Frequenz $\nu' = 3050$ wird die Existenz einer sonst nur bei aliphatischer *CH*-Bindung vorkommenden Frequenz $\nu' = 2940$ in Benzol behauptet. — Antistokessche Linien wurden nur an Halogenderivaten gefunden.

3. Es wird die ungestörte Superposition der Ramanspektren in Mischungen verschiedener Substanzen neuerlich bestätigt und zur Beobachtung gelöster Körper (Naphthalin in CCl_4) verwendet. — Versuche zur Auffindung irgendwelcher Frequenzen, die bei Lösung von Essigsäure in Wasser für das Vorhandensein einer Dissoziierung charakteristisch wären, verliefen negativ.

4. Der Einfluß der Temperatur auf die Intensität der Ramanfrequenzen und der klassisch gestreuten (unverschobenen) Erregerlinien wird qualitativ ermittelt.

Graz, Physikalisches Institut der technischen Hochschule, 20. April 1929.

(Eingegangen 20. April 1929.)

Das Dipolmoment als charakteristische Gruppeneigenschaft.

Von Kristian Höjendahl.

Vorliegender Artikel gibt eine Übersicht über Untersuchungen des Verfassers, die auch in seiner Habilitationsschrift „Studies of Dipole-Moment" niedergelegt sind.

Die Moleküle sind nach unsern modernsten Anschauungen aus positiv elektrischen Atomkernen und negativ elektrischen Elektronen aufgebaut. Werden mittels einer fernen Ladung elektrische Kräfte auf das Molekül ausgeübt, so ist es möglich, die Kräfte auf die Elektronen in einer Resultante zu vereinigen. Diese Resultante geht durch einen festen Schwerpunkt, der der negative Pol genannt wird. Auf diese Weise wird auch der positive Pol definiert. Diese zwei Pole brauchen nicht unbedingt zusammen zu fallen, auch wenn das Molekül nach außen neutral ist. Ihr Abstand, mit der Ladung eines Poles multipliziert, ist das Dipolmoment des Moleküls. Es ist ein Vektor. Die Gerade durch die zwei Pole gibt die Richtung des Vektors.

P. Debye hat zuerst gezeigt, in welcher Weise dieses Dipolmoment bestimmt werden kann. Die Anwendung der Quantentheorie in ihrer neuesten Ausbildung bedingt keine Änderung in dem Resultat von Debye. Im Handbuch der Radiologie **6**, 597, 1925 gibt Debye mehrere Methoden zur Bestimmung von Dipolmomenten an.

Mehrere Untersuchungen[1]) zeigen, daß die Alkohole ein angenähert konstantes Dipolmoment haben. K. L. Wolf[2]) findet ein konstantes Dipolmoment für verschiedene Ketone. Daß die verschiedenen Glieder einer homologen Reihe beinahe dasselbe Dipolmoment haben, geht auch aus Messungen von Pohrt hervor, die wir für diesen Zweck wie folgt bearbeitet haben:

Dipolmomente aus Pohrts Messungen berechnet.

G. Pohrt[3]) hat Dielektrizitätskonstanten von Dämpfen einer großen Reihe von organischen Verbindungen gemessen. Die Untersuchung wurde bei konstanter Temperatur und variablem Druck ausgeführt, aber nur die meistens für 760 mm Druck extrapolierten Werte wollen wir verwenden.

Für die Berechnung der Dipolmomente wird folgende Annahme gemacht: Die Assoziation wird vernachlässigt, und folglich wird die Gültigkeit der einfachen Gasgesetze angenommen. Dadurch ist die Konzentration bestimmt, und es wird möglich, die Molekularpolarisation zu bestimmen[4]). Zur Bestimmung des Dipolanteiles der Molekularpolarisation wird die Molekularrefraktion subtrahiert. Als Molekularrefraktion M_a wird die aus den Tabellen 182 oder 184 in Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen angewandt. Dieses Einsetzen von M_a ist nicht einwandfrei, denn die Verschiebungspolarisation für die Wellenlängen der H_α-Linie ist notwendigerweise nicht identisch mit der Verschiebungspolarisation für unendlich lange Wellen. Es existiert ja bekanntlich Dispersion und anomale Dispersion. Die dadurch eingeführte Unsicherheit macht sich mit numerisch ziemlich konstanter Größenordnung auf die Molekularpolarisation geltend. Der Dipolanteil der Molekularpolarisation ist aber der zweiten Potenz des Dipolmomentes proportional. Kleine Dipolanteile, die infolge der Unsicherheit zu der Verschiebungspolarisation selber sehr ungenau

1) Debye (Handbuch der Radiologie **6**, 597, 1925); L. Lange, Zeitschr. f. Physik **33**, 169, 1925; J. D. Stranathan, Physical Rev. **31**, 656, 1928 und P. N. Ghosh, Nature **123**, 413. 1929.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. (B) **2**, 60, 1929.
3) Ann. d. Phys. **42**, 569, 1913.
4) P. Debye, l. c. 605.

Digitized by Google

bestimmt sind, geben also ein verhältnismäßig gar nicht so kleines aber doch ganz unsicheres Dipolmoment. Kleine Dipolmomente werden deshalb nicht mit derselben Genauigkeit gemessen wie große.

Die angegebenen Dielektrizitätskonstanten und die daraus berechneten Dipolmomente sind in der folgenden Tabelle angeführt. Einzelheiten sind in „Studies of Dipole-Moment" gegeben.

Tabelle I.

Verbindung	Temperatur	Dielektrizitätskonstante	Dipolmoment $\times 10^{18}$ E.S.E.
Methylchlorid	100°	1,00695	1,89
Äthylchlorid	100	847	2,06
„	17,3	1330	2,05
n-Propylchlorid	100	925	2,11
„	17,3	1440	2,10
iso-Propylchlorid	100	980	2,18
„	17,0	1530	2,16
n-Buthylchlorid	100	1010	2,16
Chlorpropylen	17,8	1030	1,66
Allylchlorid	19,0	1280	1,97
Methylbromid	100	679	1,82
Äthylbromid	100	893	2,09
„	100	888	2,08
„	17,0	1400	2,08
n-Propylbromid	100	982	2,15
Vinylbromid	17,8	820	1,48
Allylbromid	18,8	1290	1,93
Methyljodid	100	634	1,66
Äthyljodid	100	885	2,00
„	100	882	1,99
„	16,7	1420	2,03
Azetonitril	100	2640	3,94
Propionnitril	100	2830	4,05
Nitromethan	100	2470	3,78
Nitroäthan	100	2810	4,03
Methylalkohol	100	568	1,73
Äthylalkohol	100	607	1,72
„	100	606	1,72
Azetaldehyd	16,0	2160	2,72
Azeton	17,3	2610	2,97
„	100	1590	2,97
Azetylchlorid	16,8	2190	2,70
Dimethyläther	100	414	1,23
n-Pentan	100	254	0,21
„	100	254	0,21
Isopropyläthan	100	260	0,29
Amylen	100	284	0,51
Trimethyläthylen	100	283	0,47
n-Heptan	100	345	0,21
Benzol	100	274	0,34
Methylamin	100	377	1,31
Äthylamin	100	422	1,31
„	100	440	1,35
n-Propylamin	100	503	1,39
Allylamin	100	420	1,20
Dimethylamin	100	325	1,05
Diäthylamin	100	380	0,94
Triäthylamin	100	422	0,76

Es wird bemerkt, daß für dieselbe Verbindung das Moment berechnet für 100° beinahe identisch mit dem Moment berechnet für ungefähr 17° ist. Es erhellt daraus, daß die verschiedenen Annahmen erlaubt sind.

Mit Ausnahme des ersten Gliedes einer homologen Reihe sind die Dipolmomente für verschiedene Glieder beinahe konstant. Das Dipolmoment einer Verbindung hängt also nur wenig von der Länge der Kohlenwasserstoffkette, sondern wesentlich von der Natur der polaren Gruppe ab. Folglich darf man schließen, daß die elektrischen Gegensätze, die das Dipolmoment bedingt, ganz wesentlich in der polaren Gruppe ihren Sitz haben. Man darf also einer polaren Gruppe ein ziemlich konstantes Gruppenmoment zuschreiben.

Der Definition des Dipolmoments zufolge ist das Dipolmoment ein Vektor. Werden zwei polare Gruppen in einen Kohlenwasserstoff eingeführt, so muß das resultierende Dipolmoment der gebildeten Verbindung die Vektorsumme der zwei Gruppenmomente sein. Dieses Gesetz, auf Benzolverbindungen angewandt, ist zuerst von J. J. Thomson[1]) aufgestellt worden. Eine experimentelle Prüfung dieses Gesetzes ist von mehreren Forschern unternommen worden[2]). Es gibt Verbindungen, die dem Gesetz gehorchen, und solche, die es nicht tun.

Eigene Messungen.

Es wurden Dielektrizitätskonstante und Brechungsexponent von verdünnten benzolischen Lösungen gemessen. Der Dipolanteil der Molekularpolarisation wird daraus berechnet. Aus dem auf unendlich verdünnte Lösung extrapolierten Wert wird das Dipolmoment in gewöhnlicher Weise bestimmt. Wegen Einzelheiten verweise ich auf „Studies of Dipole-Moment". Wie im vorhergehenden Falle gibt sich auch hier eine Unsicherheit durch die Ungenauigkeit, mit der die totale Verschiebungspolarisation sich bestimmen läßt. Im vorliegenden Falle wurde die Molekularrefraktion vom sichtbaren Gebiet aus auf unendlich lange Wellen extrapoliert. Die in dieser Weise bestimmte Molekularrefraktion ist aber nur ein Teil der totalen Verschiebungspolarisation, nämlich die sog. Elektronenpolarisation[3]). Der andere Teil, nämlich die Atompolarisation, wird also vernachlässigt.

1) Phil. Mag. **46**, 513, 1923.

2) J. Errera, Physik. Zeitschr. **27**, 764, 1926; der Verfasser: Nature **117**, 892, 1926, C. P. Smyth und S. O. Morgan, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 1030, 1927; L. Ebert und H. v. Hartel, Die Naturwissensch. **15**, 669, 1927; J. W. Williams und C. Schwingel, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 362, 1928; J. W. Williams, Physik. Zeitschr. **29**, 683, 1928, und Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 2350, 1928, u. P. Walden u. O. Werner, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **2**, 10, 1929.

3) L. Ebert, Zeitschr. phys. Chem. **113**, 3, 1924.

Digitized by Google

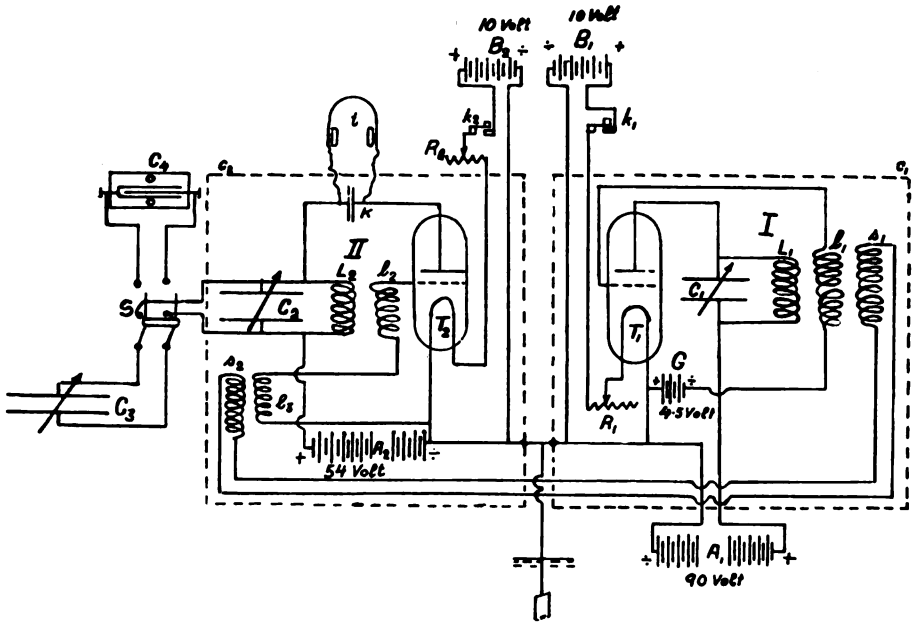


Fig. 1.

Der Apparat zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante ist in Fig. 1 gezeigt. Er ist dem Apparat von Grützmacher[1]) sehr ähnlich. Es ist ein Substitutionsverfahren. Die unbekannte Kapazität C_4 wird gegen den Drehkondensator C_3 vertauscht. Mittels der Wippe S kann man den Austausch sehr schnell ausführen und dadurch die Schwebungstöne in Telephon t für die zwei Schaltungen gut vergleichen. Der Drehkondensator C_3 wird so eingestellt, daß derselbe Ton für beide Schaltungen erhalten wird. Damit ist die Kapazität von C_4 durch die Kapazität von C_3 gemessen. Durch Änderungen des Kondensators C_2 und der Selbstinduktion L_2 ist es möglich, die Bestimmung zu kontrollieren und zu zeigen, daß elektrolytische Leitung in den untersuchten Fällen keine Rolle spielt. (Studies of Dipole-Moment S. 72.)

Der Versuchskondensator C_4 besteht aus drei vergoldeten Messingplatten, mittels Glashalbringen und Glasröhren von einander getrennt, und mittels Messingbolzen gegen einander fest gespannt. Er wird mittels Nitrobenzol-Benzolmischungen justiert. Die von J. C. Philip[2]) angegebenen Werte der Dielektrizitätskonstanten werden zur Eichung benutzt. Das von P. Debye daraus berechnete Dipolmoment des Nitrobenzols: $3{,}75 \times 10^{-18}$ absolute elektrostatische Einheiten wird also als genau angenommen, und die übrigen Dipolmomente werden bestimmt auf Grund dieses Wertes.

1) Zeitschr. f. Physik **28**, 342, 1924.
2) Zeitschr. phys. Chem. **24**, 18, 1897.

Die Resultate sind in der folgenden Tab. II zusammengestellt. μ ist das von mir experimentell bestimmte Dipolmoment in absoluten elektrostatischen Einheiten (E. S. E.), v ist die berechnete Vektorsumme. Es wird angenommen, daß die Winkel zwischen Richtungen im Benzolring 60^0, 120^0 und 180^0 sind. Das Dipolmoment der Monosubstituente wird für das Gruppenmoment eingesetzt. Für die Methylgruppe wird das Moment: $0{,}43 \times 10^{-18}$ E. S. E. genommen; es ist aus einer Angabe von L. Ebert[1]) berechnet. Die letzte Kolumne der Tabelle gibt die von anderen Forschern bestimmten Dipolmomente. Es bedeutet:

(1) Aus Pohrts Messungen vom Verf. berechnet (Tab. I).
(2) J. W. Williams und C. Schwingel, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 362, 1928.
(3) J. W. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 2350, 1928.
(4) J. W. Williams und E. F. Ogg, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 94, 1928.
(5) C. P. Smyth und S. O. Morgan, Journ. Amer. Soc. **49**, 1030, 1927.
(6) C. P. Smyth, S. O. Morgan u. J. C. Boyce, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 1536, 1928.
(7) Aus R. N. Kerrs Messungen, Journ. Chem. Soc. **129**, 2798, 1926, vom Verf. berechnet. (Studies of Dipole-Moment S. 95—99).
(8) J. Estermann, Zeitschr. phys. Chem. (B) **1**, 134. 1928.
(9) P. Walden u. O. Werner, Zeitschr. phys. Chem. (B) **2**, 10, 1929.

1) Zeitschr. phys. Chem. **113**, 17, 1924.

Digitized by Google

Tabelle II.

	$\mu \times 10^{18}$	$v \times 10^{18}$	andere Forscher $\mu \times 10^{18}$
Nitromethan	3,05		3,78 (1)
o-Dinitrobenzol	6,00	6,50	6,05 (2)
m-Dinitrobenzol	3,70	3,75	3,81 (2)
p-Dinitrobenzol	0,8	0	0,3 (2)
sym-Trinitrobenzol	0,7	0	1,08(2); 0,8(3)
α-Nitronaphthalin	3,62	3,75	
1—5 Dinitronaphthalin	0,6	0	
1—8 Dinitronaphthalin	7,1	7,50	
o-Nitrotoluol	3,64	3,56	3,75 (2)
p-Nitrotoluol	4,31	4,18	4,50 (2)
Chlorbenzol	1,64		1,52 (4); 1,55 (4); 1,56 (6); 1,61 (5); 1,74 (7)
o-Chlornitrobenzol	4,25	4,78	3,78 (9)
m-Chlornitrobenzol	3,38	3,26	3,18 (9)
p-Chlornitrobenzol	2,55	2,11	2,36 (9)
Brombenzol	1,56		1,51(3); 1,71(7)
sym-Tribrombenzol	0,2	0	
p-Bromnitrobenzol	2,53	2,19	
Anilin	1,51		1,6(8); 1,5(8)
o-Nitroanilin	4,45	3,27	
m-Nitroanilin	4,72	4,69	
p-Nitroanilin	7,1	5,26	
Anisol	1,16		0,8(8); 1,28(8)
o-Nitroanisol	4,80	3,33; 4,45	
p-Nitroanisol	4,36	4,91; 2,59	

Es geht aus der Tabelle hervor, daß die Momente von Nitromethan und Nitrobenzol verschieden sind, die Momente von Nitrobenzol und Nitronaphtalin aber beinahe dieselbe Größe haben. Andere Eigenschaften zeigen ähnliches Verhalten, zum Beispiel die Farbe. Es gibt also einen Unterschied zwischen aliphatischen und aromatischen Verbindungen.

Daß die Momente von p-Dinitrobenzol, sym-Trinitrobenzol, 1—5 Dinitronaphthalin und sym-Tribrombenzol nicht genau Null sind, sondern größer, kommt wohl von der auf S. 391 besprochenen Unsicherheit her.

Es ist also schwer zu bestimmen, ob der Benzolring ein ebenes reguläres Sechseck bildet, oder ein wenig, aber nur ein wenig, davon abweicht. Wird angenommen, daß die drei Vektoren in sym-Trinitrobenzol Seitenlinien einer Kegelfläche bilden, und weiter, daß das gefundene Moment das tatsächliche Moment ist, so ist es möglich, den Winkel des Kegels zu berechnen. Es wird 172° gefunden. Für p-Dinitrobenzol und sym-Tribrombenzol werden ähnliche Größen gefunden. Die Abweichungen vom ebenen Benzolring sind also niemals groß. Man darf daher sagen, daß der jetzige Befund mit der klassischen Benzolformel und nicht mit der Mehrzahl anderer Benzolformeln in guter Übereinstimmung ist.

Für die Dinitrobenzole und die Dinitronaphthaline erhalten wir gute Übereinstimmung zwischen experimentellem Dipolmoment und berechneter Vektorsumme. Nur für o-Dinitrobenzol ist die Abweichung wohl größer als der Experimentalfehler.

Die Untersuchung über die Dipolmomente von Benzolderivaten mit zwei verschiedenen

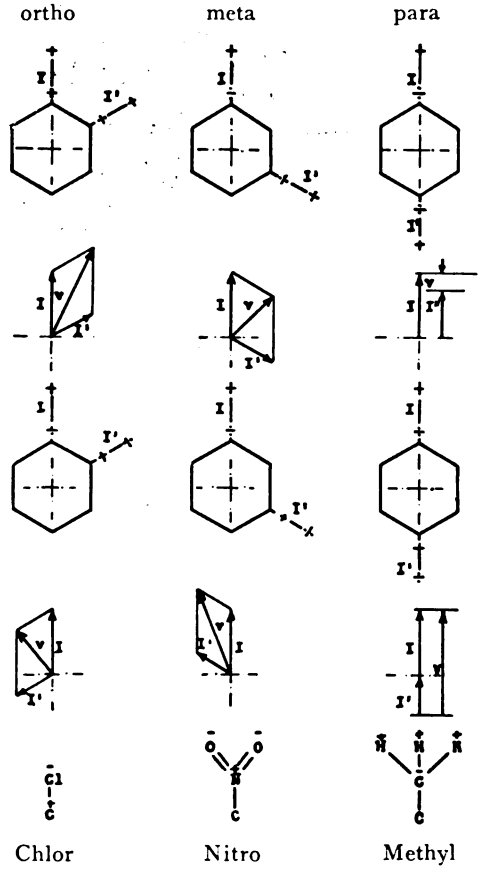


Fig. 2. Vektoradditivität der Gruppenmomente.

Gruppen gibt die Möglichkeit, den relativen Richtungssinn der Gruppenmomente zu bestimmen. Für die Richtung gibt es zunächst zwei Möglichkeiten (die Schrägstellung wird später betrachtet). Es kann entweder der positive Pol oder der negative Pol zuäußerst in der Gruppe liegen (zuäußerst bedeutet vom Benzolring am entferntesten). Die polaren Gruppen teilen sich dadurch in zwei Typen ein. Es geht aus Fig. 2 hervor, daß zwei Gruppen von demselben Typus sich so addieren, daß die Vektorsumme für ortho-Stellung am größten und für para-Stellung am kleinsten wird. Für Gruppen von entgegengesetzten Typen wird die Vektorsumme für ortho-Stellung am kleinsten und für para-Stellung am größten. In dieser Weise ist es also möglich, zwischen den zwei Typen zu unterscheiden. Es

Digitized by Google

geht aus Tab. II hervor, daß die Chlornitrobenzole Gruppen von demselben Typus, die Nitrotoluole solche von entgegengesetzten Typen enthalten. In dieser und ähnlicher Weise wird gefunden, daß Chlor-, Brom- und Nitrogruppe zum einen Typus, Methyl und Aminogruppe zum anderen Typus gehören. Diese Einteilung der Gruppen muß selbstverständlich für jede Kombination erhalten bleiben. Obigem Befund zufolge gehören Chlor- und Bromgruppe demselben Typus an. Für die Dipolmomente der Chlorbrombenzole muß man deshalb warten, daß sie in der Richtung o—m—p abnehmen. J. W. Williams[1]) hat in Übereinstimmung damit das sehr kleine Moment $0{,}2 \times 10^{-18}$ E. S. E. für p-Chlorbrombenzol gefunden. Daß Chlor- und Methylgruppe vom entgegengesetzten Typus sind, wird von P. Walden und O. Werner[2]) bestätigt. Sie finden, daß die Momente der Chlortoluole in der Folge o—m—p zunehmen.

Vom allgemeinen chemischen Gesichtspunkte aus gesehen ist der obige Befund sehr plausibel. Man wird ja erwarten, daß der Sauerstoff der Nitrogruppe und das Chlor- oder Bromatom negativ, der Wasserstoff der Methyl- oder Amingruppe hingegen positiv geladen ist. Dieses ist wohl plausibel, es folgt aber nicht notwendigerweise, es könnte ebensogut entgegengesetzt sein.

Die obigen Rechnungen und Konstruktionen sind nur auf den Annahmen basiert, daß die Winkel des Benzolsechseckes erhalten bleiben, und daß die Gruppenmomente von konstanter Größe sind. Streng genommen darf man dies wohl nicht erwarten. Abweichungen gibt es ja auch speziell im Fall der Nitroaniline. Die Gruppen deformieren sich gegenseitig. Diese Deformation kann entweder durch den Benzolring oder durch den Raum induziert werden. Über die erste Möglichkeit kann man wohl noch nichts aussagen. Die zweite Möglichkeit ist von Prof. N. Bohr anläßlich meiner Disputation diskutiert worden.

Eine polare Gruppe wird ja immer ein Moment in einer anderen Gruppe induzieren. Die Richtung des induzierten Moments hängt von der Position der zweiten Gruppe ab. Für Gruppen in para-Stellung wird das induzierte Moment dieselbe Richtung wie das induzierende Moment haben. Für p-Nitrotoluol und p-Nitroanilin, wo die festen induzierenden Momente dieselbe Richtung haben, sollte man also erwarten, daß das experimentelle Dipolmoment größer wird als die berechnete Vektorsumme. Wie aus der Tab. II hervorgeht, stimmt dieses auch. Weiter wird aus der Tabelle ersehen, daß das experimentelle Dipolmoment von p-Chlor- oder p-Bromnitrobenzol größer als die berechnete Vektorsumme ist. Dies ist in der Weise zu verstehen, daß das große feste Moment der Nitrogruppe ein größeres Moment in der Chlor- oder Bromgruppe induziert als entgegengesetzt.

Für ortho-Derivate mit zwei identischen Gruppen werden die induzierten Momente den festen induzierenden Momenten entgegenwirken. Das experimentelle Dipolmoment sollte also kleiner als die berechnete Vektorsumme sein. Der Zusammenstellung von P. Walden und O. Werner[1]) zufolge stimmt dieses auch sehr schön. Walden und Werner geben übrigens eine Erklärung, die der obigen ähnlich ist. Sie betrachten aber nur Verschiebungen von Atomen.

Die gegenseitige Wirkung zwischen den zwei Gruppen in den Nitroanilinen macht sich auch bei anderen Eigenschaften geltend. Die Farbe der Nitrogruppe wird zum Beispiel bei der Substitution sehr vertieft. Auch die Basenkonstanten der Nitroaniline sind vom entsprechenden Wert des Anilins sehr verschieden. Es wird heutzutage allgemein angenommen, daß die Basenwirkung eines Amins in einer Vereinigung von Amin und Wasserstoffion besteht. In Analogie mit Bjerrum[2]) muß man erwarten, daß die elektrostatische Arbeit, um das Wasserstoffion von Unendlich bis zur Stelle der Aminogruppe zu führen, verschieden ist, wenn die Nitrogruppe da ist, und wenn sie nicht da ist. Dieser Unterschied und der daraus folgende Unterschied der Basenkonstante läßt sich berechnen, wie ich es in „Studies of Dipole-Moment" S. 115 getan habe. Es folgt, daß die Basenkonstante von p-Nitroanilin ein wenig kleiner als die Basenkonstante von Anilin sein sollte. Der in dieser Weise berechnete Unterschied ist aber bei weitem kleiner als der experimentelle Unterschied. Es muß also noch andere Ursachen geben, das heißt Deformation der Aminogruppe.

Das Vektoradditivitätsgesetz von Thomson versagt völlig für die Nitroanisole, wie es aus der Tabelle II hervorgeht. Die oberen Werte von v sind berechnet unter Annahme von Gruppenmomenten von entgegengesetztem Typus, die unteren Werte unter Annahme von Gruppenmomenten von demselben Typus. In beiden Fällen ist die Übereinstimmung so schlecht, daß es nicht möglich ist, zu entscheiden, ob tatsächlich die zwei Gruppen zu demselben oder entgegengesetzten Typus gehören. Ähnliche Widersprüche ergeben sich, wie es scheint, immer, wenn man Methoxy- oder Äthoxygruppen begegnet. J. W. Williams[3]) findet z. B. erhebliche Mo-

1) Physik. Zeitschr. **29**, 684, 1928.
2) Zeitschr. phys. Chem. (B) **2**, 10, 1929.

1) Zeitschr. phys. Chem. (B) **2**, 22, 1929.
2) Zeitschr. phys. Chem. **106**, 219, 1923.
3) Physik. Zeitschr. **29**, 684, 1928.

Digitized by Google

mente für Hydrochinondiäthyläther und Phloroglucintrimethyläther, obwohl sonst para-, di- und symmetrisch trisubstituierte Benzole kleine von Null nicht zu unterscheidende Momente ergeben. Diese Abweichungen vom Thomsonsschen Gesetz sind vielleicht durch Deformation, aber wahrscheinlicher in der folgenden Weise zu deuten.

Wasser, Dimethyl- und Diäthyläther haben ja erhebliche Dipolmomente. Sie können also nicht ein Symmetriezentrum besitzen. Sollen beide zum Sauerstoff gebundenen Gruppen einander ebenbürtig sein, so müssen die zwei Bindungen des Sauerstoffs einen Winkel bilden. Wird dies allgemein für Äther angenommen, so ist es möglich, die gefundenen Abweichungen zu erklären. Die Richtung *O*-Benzolring in der Methoxygruppe braucht dann nicht die Richtung des Gruppenmoments zu sein, sondern es ist möglich, daß das Gruppenmoment schräg in der Gruppe steht. Wenn dies der Fall ist, sind Thomsons Gleichungen natürlich nicht mehr anwendbar, denn die Winkel zwischen den Vektoren brauchen ja nicht mehr 60^0, 120^0 oder 180^0 zu sein. Sie brauchen nicht einmal konstant zu sein. Es ist eine fundamentale Annahme der organischen Chemie, die sich auf viele Tatsachen gründet, daß die einfache Bindung drehbar ist, d. h., daß die zwei Gruppen, die sie verbindet, gegeneinander drehbar sind. Es ist also möglich, die Methoxygruppe um die Bindung O-Benzolring zu drehen. In Hydrochinondimethyläther z. B. wird es dadurch möglich, den Winkel zwischen den Gruppenmomenten und damit die Vektorsumme zu ändern. Es gibt also mehrere (eigentlich unendlich viele) Konfigurationsmöglichkeiten. Mehrere von diesen haben ein Dipolmoment. Das experimentelle Dipolmoment wird also einem Durchschnittswert aller möglichen Konfigurationen entsprechen.

Ähnliche Vorstellungen sind auch von J. W. Williams[1]) entwickelt und rechnerisch zu fassen versucht worden. Er untersucht disubstituierte Äthane und berechnet den Winkel Θ, den das Gruppenmoment einer Hälfte des Moleküls mit der Bindung $C—C$ einschließt. Er nimmt an, daß alle relativen Stellungen der zwei Hälften zueinander dieselbe Wahrscheinlichkeit besitzen. Diese Annahme aber ist wohl kaum erlaubt, da die zwei Hälften des Moleküls Kräfte aufeinander ausüben. Einige Stellungen werden deshalb größere Wahrscheinlichkeiten haben als andere. Das Durchschnittsmoment der verschiedenen Konfigurationen ist unter diesen Umständen nicht zu berechnen. Zur Berechnung des Winkels, den das Gruppenmoment mit der Bindungsrichtung einschließt, muß man einen anderen Weg betreten, wie ich es im Falle des p-Nitroanisols getan habe.

In p-Nitroanisol wird der Winkel zwischen den Gruppenmomenten für eine Drehung der Methoxygruppe nicht geändert. Die Drehbarkeit spielt also keine Rolle für die Berechnung der Vektorsumme. Die Vektorsumme aber soll dem experimentellen Dipolmomente gleich sein, dadurch wird der Winkel zwischen Gruppenmoment und Bindung O-Benzolring bestimmt. Er wird zu 65^0 gefunden. Es wäre interessant, zu sehen, ob p-Chloranisol z. B. denselben Winkel ergibt.

L. Ebert und H. v. Hartel[1]) finden erhebliche Dipolmomente für $C(OCH_3)_4$ und $C(OC_2H_5)_4$. Diese Verbindungen können folglich nicht Tetraedersymmetrie haben. Ebert und Hartel sehen darin eine Stütze für Weißenbergs Hypothese, daß das Kohlenstoffatom nicht notwendigerweise Tetraedersymmetrie besitzen muß. Wenn man aber annimmt, daß die zwei Bindungen des Sauerstoffatoms einen Winkel bilden, und daß die Methoxygruppe um die Bindung O-Zentralkohlenstoff drehbar ist, wird es möglich, die Entstehung erheblicher Momente auf Grundlage des klassischen Kohlenstofftetraeders zu erklären. Es ist ja möglich, durch die obige Drehung Konfigurationen hervorzurufen, die keine Tetraedersymmetrie, sondern Dipolmomente aufweisen. Das gefundene Dipolmoment ist ein Durchschnittswert aller möglichen Konfigurationen.

Zum Schlusse möchte ich noch Herrn Prof. Dr. E. Biilmann und Herrn Prof. Dr. N. Bjerrum bestens danken. Für die mir von „Store Nordiske Telegrafselskabs Ørstedfond" erwiesene Unterstützung sage ich meinen verbindlichsten Dank.

Zusammenfassung.

Aus Pohrts Messungen von Dielektrizitätskonstanten an Dämpfen werden Dipolmomente berechnet. Es ergibt sich, daß das Dipolmoment monosubstituierter homologer Verbindungen angenähert konstant ist.

Jede polare Gruppe ist also durch ein ziemlich konstantes „Gruppenmoment" charakterisiert, das als Vektor betrachtet werden kann und eine bestimmte Richtung hat.

Aus eigenen Messungen über Dielektrizitätskonstanten und Brechungsexponenten von 24 aromatischen Verbindungen in benzolischer Lösung werden Dipolmomente berechnet. Diese experimentellen Momente werden mit den als Vektorsummen aus den Gruppenmomenten berechneten Momenten verglichen.

Es ergibt sich:

Die klassische ebene reguläre Benzolformel

1) Zeitschr. phys. Chem. (A) **138**, 75, 1928.

1) Die Naturwissenschaften **15**, 669, 1927.

Digitized by Google

wird durch die Untersuchung gestützt, andere Formeln nicht.

Für Dinitro-, Chlornitro- und Bromnitrobenzole, Dinitronaphthaline und Nitrotoluole ergibt sich gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Momenten. Im Fall der Nitroaniline deformieren die Gruppen einander erheblich.

Die Nitroanisole geben große Abweichungen. Ähnliche Abweichungen werden immer für Anisole gefunden. Die Abweichungen sind zu verstehen, wenn man annimmt, daß die zwei Bindungen des Sauerstoffatoms einen Winkel bilden, der von 180° verschieden ist. Das heißt, daß das Gruppenmoment schräg in der Methoxygruppe steht.

Die substituierenden Gruppen teilen sich somit in drei Gruppen ein:

1. Solche, die mit dem positiven Pole nach außen weisen.

2. Solche, die mit dem negativen Pole nach außen weisen.

3. Solche, in welchen das Gruppenmoment schräg in der Gruppe steht. Diese bilden also einen Übergangstypus.

NO_2, Cl und Br gehören zum einen, CH_3 und NH_2 zum andern der zwei ersten Typen, es läßt sich aber nicht entscheiden, welcher Typus positiv und welcher negativ ist.

Kopenhagen, Chem. Laboratorium der Landwirtschaftlichen Hochschule.

(Eingegangen 25. April 1929.)

Zur Frage der Additivität molekularer Dipolmomente[1].

(Zugleich ein Beitrag zur Frage nach der Konstitution der Ca_4-Verbindungen.)

Von A. Eucken und L. Meyer.

J. J. Thomson[2]) hat wohl als erster an den Disubstitutionsprodukten des Benzols gezeigt, daß das resultierende elektrische Moment eines Moleküls in erster Näherung durch eine vektorielle Addition der Momente der einzelnen Gruppen erhalten werden kann. Dieser Gedanke wurde von Smith und Morgan[1]), Errera[2]), Höjendahl[3]) und besonders J. W. Williams[4]) weiter verfolgt, doch sind die Berechnungen teilweise nicht völlig konsequent durchgeführt worden, was zu mancherlei Unstimmigkeiten führte (vgl. vor allem Williams, Abh. c) und sogar Zweifel an der grundsätzlichen Berechtigung der Additivitätsregel erweckte. Es erschien daher erwünscht, zur Prüfung dieser Frage eine Neuberechnung der Dipolmomente einer Anzahl von Beispielen vorzunehmen.

Wir gelangten hierbei zu einigen, wie wir glauben, beachtenswerten Ergebnissen, die wir in qualitativer Hinsicht für zuverlässig halten, während sie in quantitativer Hinsicht, im Hinblick auf die primitiven Grundannahmen, die der gesamten Rechnungsart zugrunde liegen, nur als provisorisch anzusehen sind.

1. Allgemeine Voraussetzungen.

Wir führten die Berechnung unter folgenden Voraussetzungen aus:

a) Als Träger der einzelnen Dipolmomente, aus denen sich dasjenige einer Molekel vektoriell additiv zusammensetzt, kommen nicht einzelne Atome oder Atomgruppen in Frage, sondern (ähnlich wie bei den Refraktionsäquivalenten[5])) primär die Bindungen zwischen je zwei Atomen. Häufig ist es allerdings bequem, mit dem resultierenden Moment eines ganzen Radikals (z. B. CH_3) und dessen Bindungsmoment gegenüber demjenigen Atom (z. B. C) zu operieren, mit welchem dasselbe verkettet ist (insgesamt also mit dem Moment der Vereinigung $C—CH_3$). Trotzdem ist das Zurückgreifen auf die Bindungsmomente häufig nicht unwesentlich, da sich hieraus wichtige Hinweise für die Richtung des resultierenden Momentes ergeben.

b) Dieses Zurückgehen auf die Momente einzelner Bindungen führt sofort zu der Frage, ob und in welchem Umfange man diesen Größen einen einigermaßen konstanten Wert beimessen kann, was ja die Grundvoraussetzung für die Additivi-

---

1) Unmittelbar nach Fertigstellung des Manuskriptes dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis, von einer Untersuchung K. L. Wolfs (Z. f. phys. Chem. Abt. B **3**, 128, Mai 1929), deren Inhalt sich eng mit dem der unsrigen berührt. Trotzdem möchten wir unsere Abhandlung in unveränderter Gestalt der Öffentlichkeit vorlegen, da wir zu dem Eindruck gelangten, daß unsere Aussagen und Ergebnisse etwas schärfer präzisiert sind und z. T. über diejenigen K. L. Wolfs hinausgehen.

Zusatz bei der Korrektur: Indessen wurde im Anschluß an eine Unterredung, die der eine von uns mit Dr. Sack-Leipzig hatte, der Text des Abschnittes 1 d nachträglich etwas geändert, da sich unsre ursprüngliche Darstellung nicht als völlig korrekt erwies.

2) Phil. Mag. (6) **46**, 497, 1923.

1) Journ. Am. Soc. **49**, 1030, 1927.

2) Physik. Zeitschr. **27**, 764, 1926.

3) a: Nature **117**, 892, 1926; b: Studies of Dipole-Moments, Dissertation Kopenhagen 1928.

4) a: Physik. Zeitschr. **29**, 174; b: ebenda **29**, 274; c: ebenda **29**, 683, 1928.

5) Vgl. hierzu A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, 1. Aufl. (1922), S. 461. Diese Auffassung ist später insbesondere von Smyth (Phil. Mag. **50**, 361 (1925)), sowie von K. Fajans und Knorr (Ber. d. dt. chem. Ges. **59**, 249 (1926)) vertreten worden.

Digitized by Google

tätsregel darstellt. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß tatsächlich eine gegenseitige Beeinflussung benachbarter Momente stattfindet, und zwar in dem Sinne, daß zwei an demselben Atom angreifende Momente sich gegenseitig schwächen, wenn die gleichsinnigen Ladungen in diesem Atom zusammenfallen, dagegen verstärken, wenn die entgegengesetzten Ladungen der Momente sich in dem betreffenden Atom vereinigen, so daß in beiden Fällen eine Verringerung des Gesamtmomentes erreicht wird. Es liegt aber in der Natur der Sache (falls man die gesamte Grundlage der Berechnung überhaupt als berechtigt anerkennt), daß diese gegenseitige Beeinflussung nur relativ geringfügig ist, wenn man die Dipolmomente von Bindungen vergleicht, die nicht an ein und demselben Atom angreifen.

Als Beispiel sei das Chloroform betrachtet. Wenn man der Reihe nach drei *Cl*-Atome an einem *C*-Atom angreifen läßt, so wird letzteres dem Hinüberziehen der Elektronen naturgemäß beim ersten *Cl*-Atom einen geringeren Widerstand entgegensetzen als beim zweiten und dritten. Infolgedessen muß das resultierende Moment der drei zusammentreffenden Bindungsmomente erheblich kleiner sein, als sich durch die vektorielle Addition der drei Dipolmomente der einzelnen Bindungen *C—Cl* ergibt[1]), die aus einer Verbindung ermittelt sind (z. B. H_3CCl), bei denen nur ein *Cl*-Atom mit dem *C*-Atom verkettet ist. Andererseits wird das *C*-Atom bei seiner Kopplung an drei *Cl*-Atome so weitgehend von Elektronen entblößt, daß es das Elektron des *H*-Atoms stärker als sonst herüberzieht, so daß das Dipolmoment der *HC*-Bindung anwächst[2]). Tatsächlich überwiegt im vorliegenden Falle der Einfluß der Momentverminderung der *C—Cl*-Bindung, denn nach der Additivitätsregel berechnet sich für das Gesamtmoment der Wert 1,9 (vgl. Tab. I)[3]), während etwa 1,0 beobachtet wurde. Man hat daher anzunehmen, daß sich das normale Dipolmoment der Bindung *C—Cl* im Chloroform von 1,5 auf etwa 0,4 vermindert, dagegen dasjenige der Bindung *H—C* von 0,4 auf etwa 0,6 anwächst.

Indessen liegt beim Chloroform ein extremer Fall vor wegen des gleichzeitigen Angreifens dreier relativ stark negativer Atome an ein Zentralatom. Zwar wird es auch sonst nicht möglich sein, den geschilderten Effekt zu vernachlässigen, sobald mehrere Atome, deren Bindungen zum Dipolmoment beitragen, an ein und dasselbe Atom angelagert sind. Doch ist anzunehmen, daß die Beeinflussung im allgemeinen prozentual kleiner sein wird als beim Chloroform. Wir haben in derartigen Fällen die Erhöhung bzw. Erniedrigung der Momente nur roh abgeschätzt, da uns eine exakte Berechnung des Effektes gegenwärtig noch nicht möglich schien. Übrigens sind die meisten (und gerade die wichtigsten) unserer Ergebnisse hiervon unabhängig, da sich diese auf Molekeln beziehen, bei denen die Momente der einzelnen wirksamen Bindungen relativ weit voneinander entfernt sind.

c) Entsprechend den Grundvorstellungen der Stereochemie wurde angenommen, daß bestimmte Valenzrichtungen existieren, deren gegenseitige Winkel innerhalb relativ enger Grenzen ein für allemal festgelegt sind. Die Berechtigung gerade dieser Annahme wird freilich durch die neueren Ergebnisse der Atomphysik in Frage gestellt[1]). In der Tat läßt sich nämlich zeigen[2]), daß man auch durch rein elektrostatische Betrachtungen an sich zu gewinkelten Molekeln (z. B. beim Typus H_2O) bzw. zu Pyramidenformen (beim Typus NH_3) gelangt, wenn man die Polarisierbarkeit des Mittelatoms berücksichtigt[3]). Freilich dürften hierbei die Winkel nicht ein für allemal konstant sein, sondern müßten sich ändern, wenn man die an das Mittelatom gebundenen Atome wechselt.

Da indessen die Frage vom theoretischen Standpunkt zurzeit wohl noch nicht als vollkommen geklärt anzusehen ist und zahlreiche chemische Erfahrungen unbedingt dafür sprechen[4]), daß die Valenzwinkel weitgehend konstant sind, schlossen wir uns letzterer Auffassung wenigstens soweit an, daß wir ein Variabilitätsbereich der fraglichen Winkel von etwa 10^0 annehmen. Auf diese Weise waren wir auf der einen Seite im Hinblick auf die den Versuchsdaten noch anhaftenden Unsicherheiten (bis zu $\pm 0{,}1 \cdot 10^{-18}$) in der Lage, tatsächlich mit konstanten Winkel-

1) Im folgenden soll der positive Partner immer an erster Stelle geschrieben werden.

2) Diese Änderung der *H-C*-Bindung äußert sich auch in dem Befund von Ellis (Phys. Rev. (2) **32**, 324, 1928) welcher aus spektroskopischen Daten für die Spaltungswärme der *HC*-Bindung im Chloroform einen etwa 10 Proz. höheren Wert berechnet als z. B. für Hexan.

3) Bei den angegebenen Zahlen für die Dipolmomente ist der Kürze wegen der Faktor 10^{-18} fortgelassen.

1) Vgl. hierzu Hund, Zeitschr. f. Elchem. **34**, 437 (1928).

2) Heisenberg. Ebenda **26**, 196, 1924; Hund, Zeitschr. f. Phys. **31**, 81 ; **32**, 1, 1925.

3) Anscheinend ist indessen noch nicht darauf hingewiesen, daß man die von Weißenberg, Mark u. a. angenommene pyramidale Gestalt des Pentaerythrits und seiner Abkömmlinge nicht auf dieser Grundlage zu erklären vermag, da hier die Grundvoraussetzung, das Vorhandensein eines stark negativ ionisierten (relativ leicht polarisierbaren) Zentralatoms nicht erfüllt ist.

4) Vorländer, Physik. Zeitschr. **21**. 500, 1920; J. Piccard, Helv. chim. acta **4**, 407, 1921; **5**, 72, 245, 1922; **7**, 800, 1924.

Digitized by Google

werten zu rechnen (indem kleinere Variationen der Winkel für das Endergebnis innerhalb der Fehlergrenzen liegen), andererseits tragen wir dadurch der oben erwähnten Auffassung wenigstens bis zu einem gewissen Grade Rechnung.

d) Wie in der Stereochemie wird angenommen, daß bei einfacher Bindung zweier Atome an sich eine freie Drehbarkeit um die Valenzrichtung besteht. Freilich wird dieselbe mehr oder weniger dadurch eingeschränkt, daß sich hierbei gleichsinnig geladene Atome möglichst weit voneinander zu entfernen, ungleichartig geladene dagegen möglichst anzunähern suchen. Es existiert somit eine Gleichgewichtslage, die für den Fall einer Säure vom Typ *RCOOH* durch Fig. 1a veranschaulicht wird und die zu einem verhältnismäßig kleinem Gesamtmoment führt, da

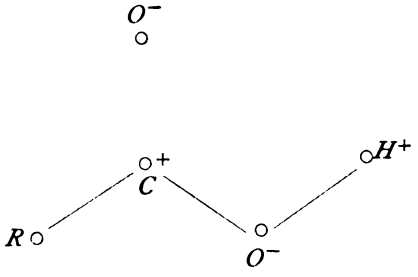


Fig. 1a.

sich hier die Einzelmomente weitgehend kompensieren (das *H*-Ion ist um das rechts unten befindliche *O*-Ion drehbar).

Infolge der Wärmebewegung wird das drehbare Radikal bzw. Ion nun um diese Gleichgewichtslage Rotationsschwingungen ausführen, die eine um so größere Amplitude (um so geringere Frequenz) besitzen, je kleiner die auf dasselbe seitens der Nachbarionen ausgeübte Kraft ist. Bei verschwindend kleiner Kraft und gleichzeitiger Einwirkung eines starken äußeren Feldes ist (im Falle einer Säure vom Typ *RCOOH*) im Prinzip die durch Fig. 1b wiedergegebene Einstellung möglich, welche offenbar durch ein relativ großes Dipolmoment ausgezeichnet ist. Indessen muß betont werden, daß diese Einstellung bei normaler Temperatur infolge der großen Amplitude der Wärmeschwingungen im Durchschnitt nicht realisierbar ist; in Wirklichkeit wird man daher zu einem merklich kleineren Gesamtmoment gelangen.[1])

1) Eine Formel für das durchschnittliche Gesamtmoment einer Molekel bei völlig freier Drehbarkeit zweier Radikale wurde von J. W. Williams angegeben (Zeitschr. f. phys. Chem. 138. 75. 1928); doch scheint es uns zweifelhaft, ob die Berechnungsart dieses Autors den tatsächlichen Verhältnissen bereits genügend angepaßt ist.

Solange über die auf das drehbare Radikal (Ion) ausgeübte Kraft nichts Näheres bekannt ist, bleibt offenbar nichts übrig, als die Berechnung einmal für den Fall einer relativ starken Kraft auszuführen, wodurch man zu einem Minimalwert des resultierenden Momentes gelangt (Fig. 1a), das andere Mal für den Fall einer verschwindend geringen Kraft, die zu einem Maximalwert des Dipolmomentes führt, der freilich infolge der Wärmebewegung erheblich unter dem nach Fig. 1b zu berechnenden Wert liegen muß.

Im Falle, daß die auf das drehbare Radikal ausgeübte Kraft relativ groß ist und dieses in seiner Gleichgewichtslage einigermaßen festgehalten wird, was die Regel zu sein scheint, wirkt ein äußeres elektrisches Feld ähnlich wie bei der sog. Verschiebungspolarisation, d. h. das drehbare Radikal wird durch das Feld ein wenig aus seiner Gleichgewichtslage herausgedreht, während die (passend als Drehungspolarisation bezeichnete) Erscheinung bei einer schwachen gegenseitigen Einwirkung benachbarter Ionen der sog. Orientierungspolarisation näher verwandt ist. Da die Verschiebungspolarisation von der Temperatur unabhängig, die Orientierungspolarisation abhängig ist, vermuten wir, daß man über die Drehungspolarisation durch exakte Messungen der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Fall zu Fall näheren Aufschluß erhalten kann, während dieselbe durch die sonstigen speziell zur Ermittelung der Verschiebungspolarisation gebräuchlichen Methoden nicht erfaßt wird.

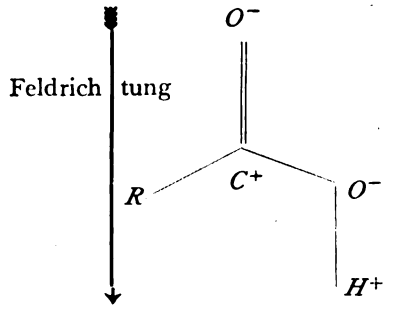


Fig. 1b.

2. Durchführung der Berechnung.

Bei der Durchführung der Berechnung wurden folgende numerische Daten benutzt:

a) Die (durchschnittlichen) Valenzwinkel betragen:

Digitized by Google

Beim Sauerstoff 110^0.[1])
Beim Kohlenstoff (Tetraederwinkel) 110^0:
Beim doppelt gebundenen Kohlenstoff werden zwei Einzelvalenzen zusammengefaßt.

b) Die (ungestörten) Dipolmomente der hier in Frage kommenden Einzelbindungen sind in folgender Tabelle angegeben.

Tabelle I.

Bindung	berechnet aus	Moment
$C-C$	Äthan	0
$H-O$	$H_2O: \mu = 1{,}8$	1,6
$C=O$	Azeton: $\mu = 2{,}7$	2,3
H_3C-C	Williams l. c.	0,4
$H-C$	CH_3	0,4[2]) [3])
$C-O$	Äther: $\mu = 1{,}2$	0,7
$C-Cl$	$C_6H_5Cl: \mu = 1{,}5$	1,5

1) Vgl. hierzu insbesondere J. Piccard (Helv. chim. acta **7**, 800, 1924).

Auch die von A. Eucken aus den ultraroten Spektrum berechneten Trägheitsmomente des H_2O-Dampfes sind mit einem Winkel von 110^0 gut vereinbar (Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **16**, 408, 1920), doch kann das damals benutzte Rechenverfahren z. Z. nicht mehr als zutreffend angesehen werden, so daß die mit seiner Hilfe erhaltenen Daten nicht mehr als sichergestellt betrachtet werden können. Leider sind die heutigen für ein Molekel vom Typus H_2O gültigen Formeln so kompliziert (vgl. hierzu etwa Witmer, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 60 (1927), daß eine numerische Auswertung derselben an Hand der vorliegenden Spektralbeobachtungen bisher noch nicht durchgeführt werden konnte.

Mit dem von Heisenberg (l. c.) als wahrscheinlich bezeichneten Winkel 64^0 beim O-Atom, der gleichfalls mit den von Eucken angegebenen Trägheitsmomenten des H_2O vereinbar ist, erhält man keine mit den experimentellen Befunden vereinbaren Werte für die resultierenden Momente. So ergibt sich z. B. für Alkohol 1,1 statt 1,6 für die $COOH$-Gruppe 2,2 statt 1.

2) Die HC-Bindung im Benzol scheint im Gegensatz hierzu ein äußerst geringes Moment aufzuweisen, wie es auch der Unterschied Benzol 0, Toluol 0,4 zeigt. Dieser Befund wird durch die Tatsache gestützt, daß auch andere physikalische Konstanten der CH-Bindung in aromatischen und aliphatischen Verbindungen merkliche Unterschiede aufweisen. Beispielsweise wurde von Ellis (l. c.) für die Trennungsarbeit der CH-Bindung im ersten Falle ein um etwa 20 Proz. höherer Wert gefunden als im letzten. Besonders auffallend tritt der Unterschied bei den CH-Linien des Raman-Effektes zutage. Vgl. hierzu Dadieu und Kohlrausch, Wiener Akad. Ber. **138**, 41, 1929. Diese Zeitschr. **XXX**, 385 (1929).

3) Im Hinblick auf einige Veröffentlichungen, in denen behauptet wird, innerhalb der CH-Bindung lade sich das H-Atom negativ, das C-Atom positiv auf (Arkel und de Boer, Zeitschr. f. phys. Chem. **122**, 101, 1926; Zeitschr. f. Phys. **41**, 27, 1927; R. Samuel, ebenda **49**, 9, 1928) möge ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die gesamten, für Dipolmomente erhaltenen Ergebnisse unbedingt verlangen, dem H-Atom gegenüber dem C-Atom einen positiven Ladungsüberschuß zuzuschreiben.

c) Mit Hilfe der Angaben unter a und b berechnet sich zunächst für das an Kohlenstoff gebundene Radikal OH der Wert $-1{,}5$.

Wie die Fig. 2 erkennen läßt, steht dieses Moment nahezu senkrecht auf der dem O-Atom

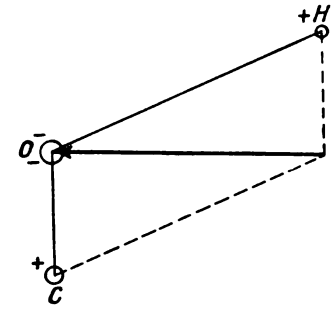


Fig. 2.

zugerichteten Valenzrichtung des C-Atoms. Berechnet man nun mit demselben das Dipolmoment etwa des Methylalkohols (unter Berücksichtigung des Momentes des Radikals CH_3), so zeigt sich, daß der gefundene Wert etwas zu klein ist (1,55 anstatt 1,63), was offenbar von der unter 1b besprochenen gegenseitigen Beeinflussung herrührt. In der Tat muß man wohl annehmen, daß das Dipolmoment $H \rightarrow O$ im H_2O etwas kleiner ist, als in der Kombination $C-OH$, doch erkennt man, daß der Effekt nur geringfügig ist.

d) Mit den Angaben unter a und b gelangt man für das Radikal $C-COOH$ zu den beiden

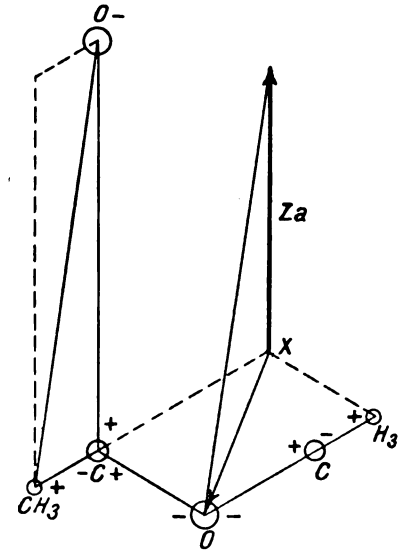


Fig. 3a.

Grenzwerten 1,1 und 3,7 (Fig. 1a und b). Da indessen die beiden einander anziehenden Atome O und H nur wenig voneinander entfernt sind, ist anzunehmen, daß das Dipolmoment in der Nähe

Digitized by Google

der unteren Grenze liegen muß. Gegenüber dem empirischen Ergebnis von $\mu = 1{,}0$, das sich freilich bisher nur auf eine einzige Messung (Benzoesäure) stützt, ist indessen auch die untere Grenze

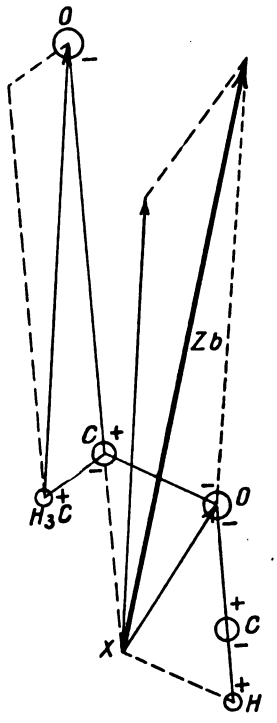


Fig. 3b.

noch ein wenig zu hoch, was wiederum auf eine wenn auch geringfügige Beeinflussung der benachbarten Momente hinweist.

e) Als Beispiel für eine Berechnung des Dipolmomentes einer komplizierteren Verbindung sei die des Methylazetates angeführt (Fig. 3):

Berechnung der Resultierenden OX:

$$OX^2 = 0{,}7^2 + 1{,}1^2 - 2 \cdot 0{,}7 \cdot 1{,}1 \cdot \cos 70^0 = 1{,}17; \quad OX = 1{,}07.$$

Berechnung des Winkels COX:

$$\cos COX = \frac{0{,}7^2 + 1{,}07^2 - 1{,}1^2}{2{,}0 \cdot 1{,}07} = 0{,}301;$$

$$\text{Winkel } COX = 72{,}5^0.$$

Berechnung der Resultierenden H_3C-O:

$$(H_3C-O)^2 = 0{,}4^2 + 2{,}25^2 - 2 \cdot 0{,}4 \cdot 2{,}25 \cdot \cos 125^0 = 6{,}34$$

$$H_3C - O = 2{,}52.$$

Berechnung des Winkels $C - CH_3 - O$:

$$\cos C - CH_3 - O = \frac{0{,}4^2 + 2{,}52^2 - 2{,}25^2}{2 \cdot 0{,}4 \cdot 2{,}52} = 0{,}726 \quad \text{Winkel } C - CH_3 - O = 41{,}4^0$$

Winkel der beiden Resultierenden miteinander:

Fall a: $(180 - 110 + 41{,}4)^0 - (180 - 72{,}5)^0 = 3{,}9^0$,

Fall b: $(180 - 110 + 41{,}4)^0 - 72{,}5^0 = 38{,}9^0$.

Resultierendes Gesamtmoment:

Fall a:

$$Z_a^2 = 2{,}52^2 + 1{,}07^2 - 2 \cdot 2{,}52 \cdot 1{,}07 \cdot \cos 3{,}9^0 = 1{,}14.$$

Fall b:

$$Z_b^2 = 2{,}52^2 + 1{,}07^2 + 2 \cdot 2{,}52 \cdot 1{,}07 \cdot \cos 38{,}9^0 = 11{,}70.$$

$$Z_a = 1{,}1 \qquad Z_b = 3{,}4$$

4. Ergebnisse.

Die von uns durchgerechneten Beispiele sind in Tabelle II und III zusammengestellt.

Tabelle II.

Stoffe ohne freie Drehbarkeit.

Substanz	Moment berechnet	Moment gefunden
Azetaldehyd	2,7	2,7
Trans $CHCl = CHCl$.	0	0
Cis $CHCl = CHCl$ . .	1,9	1,9
p-Dichlorbenzol	0	0
m-Dichlorbenzol . . .	1,5	1,5
p-Xylol	0	0,06 — 0,2
m-Xylol	0,4	0,46
o-Xylol	0,68	0,6
Phenol	1,5	1,6
p-Chlorphenol	2,3	2,4

Tabelle III.

Stoffe mit freier Drehbarkeit

Substanz	berechnetes Moment Maximal	Minimal	Moment gefunden
p-Kresol	1,5	1,5	1,6
m-Kresol	1,9	1,2	1,6
o-Kresol	1,9	1,2	1,45
p-Chlorphenol . .	2,3	2,3	2,4
o-Chlorphenol . .	2,9	0,7	1,3
Methylazetat . . .	3,4	1,1	1,7
Pentaerythrit . . .	ca. 6	0	bis 2

Es zeigt sich vor allem, daß man nunmehr auch bei den Kresolen, deren Berechnung Williams zu Widersprüchen führte[1]), zu durchaus befriedigen-

1) l. c. Abhandlung c.

Digitized by Google

den Ergebnissen gelangt, indem beim *p*-Kresol, wo die freie Drehbarkeit nicht von Einfluß auf das resultierende Dipolmoment ist, das gemessene Dipolmoment mit dem berechneten übereinstimmt, während es bei den anderen Isomeren in das theoretisch zulässige Intervall hineinfällt. In Übereinstimmung mit obigen Überlegungen, nach welchen das drehbare Radikal um so weniger fest in der Gleichgewichtslage fixiert ist, je weiter die aufeinander wirkenden Ionen von einander entfernt sind, weicht das gefundene Dipolmoment bei dem *m*-Kresol von dem berechneten Minimalwert mehr ab als bei dem *o*-Kresol.

b) Verbindungen vom Typ Ca_4.

Ohne eine freie Drehbarkeit einzelner Gruppen wäre auf Grund der Vorstellungen der klassischen Stereochemie, welche ja durch die Angaben Schleedes und seiner Mitarbeiter[1]) (im Gegensatz zu den oben erwähnten Arbeiten Weißenbergs) gestützt wird, bei allen Ca_4-Verbindungen das Dipolmoment Null zu erwarten. Wenn nun von Ebert, Eisenschitz, v. Hartel[2]) ein Dipolmoment gefunden wurde, so kann dies nur an der Drehbarkeit liegen. Aus dem Vorangehenden ist es einleuchtend, daß auch hier die Drehbarkeit aus der Lage des Energieminimums ceteris paribus um so leichter sein muß, je weiter voneinander entfernt die betreffenden Gruppen sind. Daher ist bei denjenigen Stoffen ($C(CH_2Cl)_4$; $C(CH_2Br)_4$; $C(CH_2J)_4$), bei denen stark geladene Halogenionen nicht allzuweit voneinander entfernt sind, kein merkliches Moment gefunden worden, während Stoffe mit weiter auseinanderstehenden und deshalb leichter drehbaren Radikalen ein scheinbares Dipolmoment zeigen, welches offenbar auf eine endliche Drehungspolarisation zurückzuführen ist ($C(CH_2ONO_2)_4$; $C(OCH_3)_4$; $C(OC_2H_5)_4$; $C(CH_2O_2C \cdot CH_3)_4$; $C(COOC_2H_5)_4$).

Im allgemeinen sind bei den speziell von Ebert, v. Hartel und Eisenschitz gemessenen Stoffen die (scheinbaren) Dipolmomente noch relativ klein, während Estermann für Pentaerythrit (im Dampfzustande) den Wert von etwa $2 \cdot 10^{-18}$ angibt[3]). Indessen ist auch letzterer noch mit unseren Annahmen durchaus vereinbar.

Wir halten es hiernach kaum mehr für zweifelhaft, daß die von Ebert und Mitarbeitern erhaltenen Resultate durchaus im Sinne einer tetraedrischen Anordnung der Valenzen des zentralen *C*-Atoms zu deuten sind[1]). Trotzdem beabsichtigen wir unsere Auffassung durch Messungen der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten einiger der fraglichen Stoffe im gelösten Zustande nachzuprüfen, durch die es möglich sein müßte, auch die Drehungspolarisation experimentell zu erfassen.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, inwieweit eine Dipoladditivitätsregel Gültigkeit haben kann, indem eine Neuberechnung molekularer Dipolmomente vorgenommen wird, bei der aber nicht wie bisher auf die Momente einzelner Gruppen sondern strenger auf die Momente der einzelnen Bindungen zurückgegriffen wird. Daraus ergeben sich wichtige Aufschlüsse über die Orientierung des resultierenden Momentes. Auf Grund der stereochemischen Drehbarkeit einzelner Gruppen ergibt sich ein bisher nicht beachteter Fall einer Polarisation (sog. Drehungspolarisation), der das scheinbare Moment vieler Ca_4-Verbindungen vortäuscht.

1) Eine der unsrigen nahestehende Deutung des Auftretens von Dipolmomenten bei Ca_4-Verbindungen schlägt W. Hückel vor (Zeitschr. f. phys. Chem. Abt. B **2**, 451, 1929), indem er verschiedene Lagen der drehbaren Radikale annimmt, welche sich durch geringfügige Energieunterschiede voneinander unterscheiden. Indessen präzisiert Hückel nicht genügend, auf welche Weise die Radikale in diese energiereichen Lagen gelangen. Offenbar sieht er dieselben gewissermaßen als allotrope (bzw. isomere) Modifikationen der energieärmsten (stabilsten) Konfiguration an, deren Bildung in der Tat (wenigstens zu einem kleinen Prozentsatz) bei höheren Temperaturen thermodynamisch möglich wäre. Indessen verträgt sich eine freie Drehbarkeit nur schlecht mit der Bevorzugung bestimmter Lagen. Den tatsächlichen Verhältnissen wird man daher wohl besser gerecht, wenn man wie oben geschildert annimmt, daß die drehbaren Gruppen teilweise durch das äußere elektrische Feld, teilweise durch die Wärmebewegung aus ihren stabilsten Lagen, die bei den Ca_4-Verbindungen zu dem Gesamtmoment null führen, entfernt werden.

Zusatz bei der Korrektur: Herr Dr. Sack-Leipzig machte uns freundlichst darauf aufmerksam, daß sich bereits bei Höjendahl (Dissertation S. 61) eine kurze Bemerkung des Inhalts befindet, daß die beobachteten endlichen Dipolmomente der Ca_4-Verbindungen auf die freie Drehbarkeit der Radikale zurückzuführen sind.

(Eingegangen 6. Mai 1929.)

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **168**, 313, 1928; ebenda **172**, 121, 1928; ebenda **174**, 318, 1928.
2) Zeitschr. f. phys. Chem. B **1**, 94, 1928.
3) Zeitschr. f. phys. Chem. Abt. B **2**, 287, 1929.

Digitized by Google

Bemerkungen über den Reibungswiderstand und das Druckgefälle.

Von S. Tarassenko.

In meiner Abhandlung „Über das Gesetz des Druckgefälles in Kreisrohren bei großen Reynoldsschen Zahlen und seine Anwendung für die Bestimmung des Reibungswiderstandes einer Platte“[1]) ermittelte ich, bei Anwendung des Gesetzes der Wurzel der achten Potenz für die Geschwindigkeitsverteilung, folgende Formel für das Druckgefälle in Kreisrohren:

$$h = 0{,}104 \left(\frac{\nu}{au}\right)^{1/4} \frac{l}{a} \frac{u^2}{2g}, \qquad (1)$$

wobei ν = kinematische Zähigkeit, u = mittlere Geschwindigkeit und a = Rohrhalbmesser ist. Die Ergebnisse dieser Formel stimmen sehr gut mit den Versuchen von Jakob[2]) und Stanton[3]) überein. In derselben Abhandlung habe ich für die Schubspannung τ, die an der Oberfläche infolge jäher Geschwindigkeitsänderung in der Grenzschicht entsteht, folgenden Ansatz aufgestellt:

$$\tau = 0{,}0378 \left(\frac{\nu}{\delta u_1}\right)^{1/4} \frac{\varrho u_1^2}{2}, \qquad (2)$$

wobei u_1 = Geschwindigkeit der ungestörten, ausströmenden Flüssigkeit, δ = Dicke der Grenzschicht ist, woraus wir für den Reibungswiderstand einer Platte

$$W = 0{,}059 \left(\frac{\nu}{l u_1}\right)^{1/4} l \frac{\varrho u_1^2}{2}$$

haben. Diese Formel entspricht vollständig den Versuchen von Wieselsberger[4]).

In der vorliegenden Bemerkung ziehe ich mein Gesetz der 8. Wurzel zur Bestimmung des Reibungswiderstandes einer rotierenden Scheibe und zum Feststellen der Größe des Druckgefälles in einer glatten Rinne heran.

1. Reibungswiderstand einer rotierenden Scheibe.

Zur Bestimmung des Reibungswiderstandes einer rotierenden Scheibe, bei verhältnismäßig großen Reynoldsschen Zahlen, wenden wir den Ansatz über die Impulsmenge an. Im Fall einer rotierenden Scheibe geht der Zuwachs in der Impulsmenge in zwei Richtungen vor sich: in der radialen Richtung und in der tangentialen Richtung, d. h. perpendikulär diesem Halbmesser. Um die Gleichung der Impulsmenge zu erhalten, ist vor allem die Zunahme der Impulsmenge in der radialen Richtung zu ermitteln. Die Impulsmenge der Flüssigkeit, die durch die

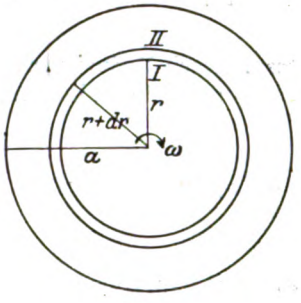


Fig. 1.

Oberfläche eines dem Richtungsumfang I (s. Fig. 1) entsprechenden Kreiszylinders strömt, ist

$$J_1 = \varrho r v_r^2 .$$

Die Impulsmenge der Flüssigkeit durch die Oberfläche des Zylinders II ist

$$J_2 = \varrho (r + dr) \left(v_r + \frac{\partial v_r}{\partial r} dr\right)^2 .$$

Die elementare Zunahme der Impulsmenge ist:

$$dJ = \frac{\partial}{\partial r} [\varrho v_r^2 r]\, dr .$$

Die vollständige Zunahme:

$$J_n = \varrho \int_0^\delta \frac{\partial}{\partial r} [r v_r^2 dx]\, dr , \qquad (3)$$

wobei δ = Grenzschichtdicke ist, die sich bildet infolge der Zähigkeit dieser Flüssigkeit an der Wand der rotierenden Scheibe. Außer der radialen Komponente der Veränderung der Impulsmenge wird in der radialen Richtung auch die Zentrifugalkraft der Flüssigkeit wirken, die sich zusammen mit der Scheibe dreht:

$$- \varrho \int_0^\delta v_t^2 dx\, dr . \qquad (4)$$

Analog vorgehend, finden wir leicht einen Ausdruck für die tangentielle Komponente der Veränderungen in der Impulsmenge:

$$J_t = 2\pi \varrho \int_0^\delta \frac{\partial}{\partial r} [r^2 v_t v_r dx]\, dr \qquad (5)$$

Um die Gleichungen der Veränderung der Impulsmenge zu erhalten, genügt es die Aus-

1) Erscheint in „Zeitschr. f. angew. Mathematik u. Mechanik“.

2) M. Jakob u. E. Erk, Der Druckabfall in glatten Rohren und die Durchflußziffer von Normaldüsen. Forschungsarb. des V. D. I., H. 267, 1924.

3) T. Stanton and J. Pannell, Similarity of motion in relation to the surface friction of fluids. Phil. Trans. of the Royal Soc. of London (A.) **214**, 199—224, 1914.

4) Ergebnisse der Aerodynamischen Versuchsanstalt zu Göttingen, 1. Liefg., S. 120—126, 1925.

Digitized by Google

drücke (3), (4) und (5) den entsprechenden Komponenten der Schubspannung τ aus der Gleichung (2)

$$\varrho\frac{\partial}{\partial r}\left[\int_0^\delta r v_r^2 dx\right]dr - \varrho\left[\int_0^\delta v_t^2\,dx\right]dr = -\tau r\cos\alpha\,dr$$

$$2\pi\varrho\frac{\partial}{\partial r}\left[\int_0^\delta r^2 v_t v_r dx\right]dr = 2\pi r^2\tau\sin\alpha\,dr$$

gleich zu setzen. Nach Reduzierung und Ersatz von τ, cos α und sin α durch ihre Werte, haben wir:

$$\frac{\partial}{\partial r}\left[\int_0^\delta r v_r^2 dx\right] - \int_0^\delta v_t^2\,dx = -0{,}0189\,u_1^2\left(\frac{\nu}{\delta u_1}\right)^{1/4}\frac{v_n}{u_1}r$$

$$\frac{\partial}{\partial r}\left[\int_0^\delta r^2 v_t v_r dx\right] = 0{,}0189\,u_1^2\left(\frac{\nu}{\delta u_1}\right)^{1/4}\frac{r\omega}{u_1}r \quad (6)$$

wobei $u_1 = \sqrt{v_n^2 + (r\omega)^2}$ ist.

Um die in der linken Seite befindlichen Glieder integrieren zu können, muß ein Ansatz für v_r und v_t gefunden werden. Das ist leicht getan, wenn man, das Gesetz der 8. Wurzel anwendend, für die Geschwindigkeitskomponenten Ansätze aufstellt, die den Grenzbedingungen entsprechen:

bei $x = 0$ $v_r = 0$ $v_t = r\omega$

bei $x = \delta$ $v_r = 0$ $v_t = 0$

$$v_t = r\omega\left[1 - \left(\frac{x}{\delta}\right)^{1/7}\right] \quad v_r = v_n\left(\frac{x}{\delta}\right)^{1/7}\left(1 - \frac{x}{\delta}\right) \quad (7)$$

Setzen wir diese Werte für v_t und v_r in die Integrale der linken Seite der Gleichungen (6) ein, so ermitteln wir nach dem Integrieren:

$$\int_0^\delta r v_r^2 dx = 0{,}2188\,r v_n^2\delta \qquad \int_0^\delta v_t^2 dx = 0{,}0222\,r^2\omega^2\delta$$

$$\int_0^\delta r^2 v_r v_t dx = 0{,}0627\,r^3\omega v_n\delta\,. \quad (8)$$

Nach Einsetzen in (6) und einiger Umformungen erhalten wir:

$$\frac{\partial}{\partial r}\left[0{,}2188\,r v_n^2\,\delta\right] - 0{,}0222\,r^2\omega^2\delta$$

$$= -0{,}0189\,v_n^2 r\left(\frac{\nu}{\delta v_n}\right)^{1/4}\left[1 + \left(\frac{r\omega}{v_n}\right)^2\right]^{7/8}$$

$$\frac{\partial}{\partial r}\left[0{,}0627\,r^3\omega\,v_n\,\delta\right]$$

$$= 0{,}0189\,r^4\omega^2\left(\frac{\nu}{\delta r\omega}\right)^{1/4}\left[1 + \left(\frac{v_n}{r\omega}\right)^2\right]^{7/8}$$

Wir setzen

$$\frac{v_n}{r\omega} = b$$

und wählen eine der Lösungen, die diesem System von Gleichungen entsprechen:

$$\delta = d r^{7/11} \quad (9)$$

Nach Einsetzen, Differenzieren und einfachen Umformungen erhalten wir:

$$0{,}7956\,b^2 d - 0{,}0222\,d = -0{,}0189\,b\left(\frac{\nu}{d\omega}\right)^{1/4}\left[1 + b^2\right]^{7/8} \quad (10)$$

$$0{,}2907\,b d = 0{,}0189\left(\frac{\nu}{d\omega}\right)^{1/4}\left[1 + b^2\right]^{7/8} \quad (11)$$

oder, eine Gleichung durch die andere dividierend,

$$0{,}7956\,b^2 - 0{,}0222 = -0{,}2907\,b^2,$$

woraus

$$b = 0{,}143 \quad (12)$$

folgt. Durch Einsetzen in (10) erhalten wir:

$$d = 0{,}529\left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{4/11},$$

woraus sich für die Grenzschichtdicke

$$\delta = 0{,}529\,r^{7/11}\left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{4/11} \quad (13)$$

oder

$$\delta = 0{,}529\,r\left(\frac{\nu}{\omega r^2}\right)^{4/11}$$

ergibt. Formel (13) zeigt, daß bei einer rotierenden Scheibe die Grenzschichtdicke im Falle einer turbulenten Bewegung der Flüssigkeit nicht nur von der Winkelgeschwindigkeit ω abhängt, sondern auch von der Entfernung der Drehachse (die Dicke der Schicht wächst proportional $r^{7/11}$), im Falle einer laminaren Bewegung hängt, wie bekannt[1]), die Grenzschichtdicke nur von ω ab.

Um die erhaltenen Ergebnisse mit den Versuchen von G. Kempf[2]) und W. Schmidt[3]) zu vergleichen, ist ein Ansatz für das Moment des Reibungswiderstandes einer rotierenden Scheibe aufzustellen:

$$M = 2\pi a^2\varrho\int_0^\delta v_t v_r dx, \quad (14)$$

wobei a = Halbmesser der Scheibe ist. Nach Aufstellung von (8) (12) und (13) erhalten wir:

$$M = 0{,}0298\,a^5\omega^2\varrho R^{-1/11},$$

wobei $R = \frac{a^2\omega}{\nu}$ die Reynoldssche Zahl für die Scheibe ist; oder für die Reibung an beiden Seiten der Scheibe:

$$M = 0{,}0596\,a^5\omega^2\varrho R^{-1/11}$$

1) Th. v. Kármán, Über laminare und turbulente Reibung. Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech., 1, 247, 1921.

2) G. Kempf, Über Reibungswiderstand rotierender Scheiben. Vorträge aus dem Gebiete Hydro- u. Aerodynamik. (Innsbruck 1922), 168.

3) W. Schmidt, Zeitschr. Ver. D. I. Bd. 65, S. 441.

Digitized by Google

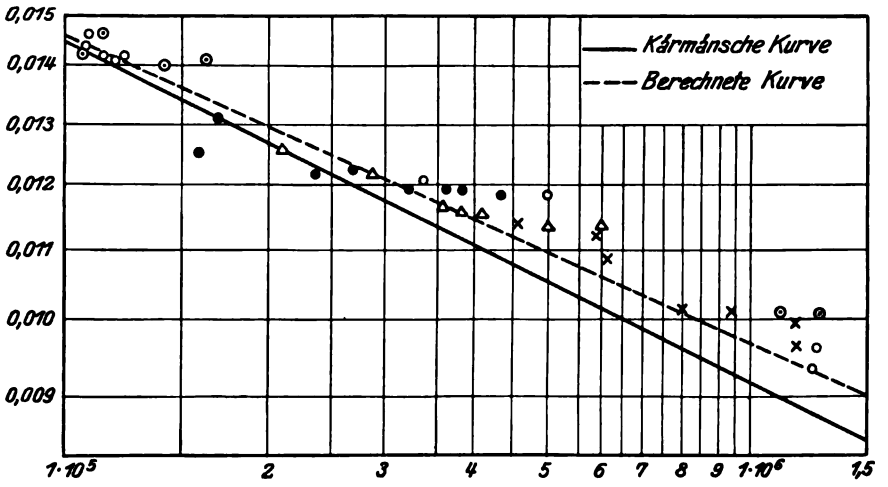


Fig. 2.

○ G. Kempf; $2a = 22{,}0$ cm; Dicke 0,8 cm
⊙ „ $2a = 44{,}0$ „ „ 1,6 „
● „ $2a = 88{,}0$ „ „ 3,2 „
△ W. Schmidt; $2a = 8{,}85$ „
× „ $2a = 11{,}8$ „ „ 0,2 „

Indem wir schließlich das Widerstandsmoment in Abhängigkeit von der Geschwindigkeitshöhe $\frac{v^2}{2g}$ ausdrücken, wobei $v = a\omega$ ist, haben wir

$$M = 0{,}1192\, R^{-1/10} \gamma a^3 \frac{v^2}{2g}, \qquad (15)$$

wobei $\gamma = \varrho g$ das spezifische Gewicht der Flüssigkeit ist. Diese Gleichung zeigt, daß der Koeffizient des Widerstandsmoments einer rotierenden Scheibe

$$c_f = 0{,}1192\, R^{-1/10} \qquad (16)$$

entspricht. Um unsere Ergebnisse mit den Versuchen von Kempf und Schmidt und der Formel v. Kármáns zu vergleichen[1]), die er auf Grund der Annahme, daß die Geschwindigkeitsverteilung vor sich geht nach dem Gesetz der 7. Wurzel

$$cf = 0{,}146\, R^{-1/8}, \qquad (17)$$

haben wir eine Abbildung in logarithmischen Maßstab zusammengestellt (Fig. 2). Betrachten wir diese Abbildung näher, so sehen wir, daß die von uns ermittelte Kurve, besonders von $R = 250000$ an, besser mit den Versuchspunkten von Kempf und Schmidt übereinstimmt als diejenige von Kármán.

2. Über das Druckgefälle in einer glatten Rinne.

Zur Bestimmung des Druckgefälles in einer glatten Rinne existiert die Formel:

$$h = \psi \frac{l}{r} \frac{u^2}{2g}, \qquad (18)$$

wobei l = Länge der Rinne, r = der Profilradius ist. Diese Formel ist leicht mit Hilfe des Ähnlichkeitsgesetzes aus den Differentialgleichungen der Bewegung zäher Flüssigkeit abzuleiten. Als ein Nachteil dieser Formel ist der Umstand zu betrachten, daß der Koeffizient ψ, welcher nach dem Ähnlichkeitsgesetz als Funktion der Reynoldsschen Zahl R auftreten soll, nicht unmittelbar (theoretisch) aus den Gleichungen Stokes-Navier erhalten werden kann. In der Absicht, diese Lücke auszufüllen, stellt Fromm[1]) eine Reihe von Versuchen mit Flüssigkeitsströmung in einer glatten Rinne an, deren Wände, um möglichst vollkommene Glattheit zu erhalten, mit Zinkplatten bedeckt wurden; nach Bearbeitung der Ergebnisse dieser Versuche erhielt Fromm für ψ folgende empirisch-interpolierte Formel:

$$\psi = 0{,}0705\, R^{-0{,}27}. \qquad (19)$$

In derselben Abhandlung hat Fromm, theoretisch, auf Grund des Blasiusschen Gesetzes für ψ folgenden Ansatz aufgestellt:

$$\psi = 0{,}05594\, R^{-0{,}25}.$$

Diese Formel ergibt bei allen Werten von R eine gewisse Abweichung von den Versuchspunkten von Fromm. Infolge dieses Umstandes sehen wir uns genötigt den Versuch zu machen, das von uns ermittelte Gesetz für das Druckgefälle in Kreisrohren auf das Druckgefälle in einer glatten Rinne anzuwenden. Zu diesem Zweck genügt es durchaus, wie leicht ersichtlich, den

1) Siehe Anm. S. 404.

1) K. Fromm, Strömungswiderstand in rauhen Rohren. Zeitschr. f. angew. Math. u. Mechanik **3**, 343, 1923.

Digitized by Google

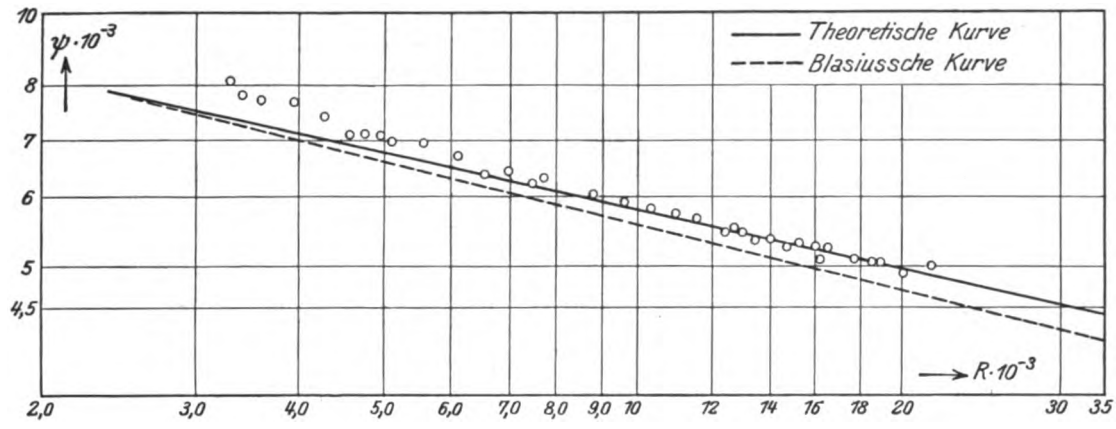


Fig. 3.

Rohrhalbmesser durch den Profilradius zu ersetzen in dem Fall, wenn die Rinne kreisförmig ist, oder durch die Hälfte der Rinnenhöhe, wenn die Rinne einen quadratischen Querschnitt hat. Wie bekannt, ist der Profilradius r gleich $\frac{a}{2}$, wobei a = Halbmesser des Kreisrohres ist, wonach wir aus der Formel (1) für das Druckgefälle in die Rinne

$$h = 0{,}0446 \left(\frac{\nu}{ru}\right)^{1/4} \frac{l}{r} \frac{u^2}{2g}$$

haben, woher

$$\psi = 0{,}0446\, R^{-1/4}. \qquad (20)$$

Um unsere Ergebnisse mit den Versuchen von Fromm und der Formel (19) zu vergleichen, haben wir eine Figur (Fig. 3) in logarithmischem Maßstab zusammengestellt. Wie aus dieser Zeichnung ersichtlich, stimmt die von uns ermittelte Kurve bei allen Werten der Reynoldsschen Zahl besser mit den Versuchspunkten von Fromm überein, als die Blasiussche. Außerdem sehen wir bei näherer Betrachtung dieser Abbildung, daß von $R = 6500$ an die Versuchspunkte von Fromm vollständig unserer Kurve entsprechen. Dieses gestattet uns anzunehmen, daß bei der Flüssigkeitsströmung in einer glatten Rinne die Geschwindigkeitsverteilung in der Wandnähe nach dem Gesetz der 8. Wurzel und nicht nach dem der 7. stattfindet, dieses gilt nicht nur für große Reynoldssche Zahlen, wie das z. B. in Kreisrohren der Fall ist, sondern überhaupt für alle Werte von R[1]).

3. Zusammenfassung.

Die Folgerungen aus allen unseren Formeln basieren auf Formel (1); wir haben diese Formel abgeleitet, um bei der Bestimmung des Druckgefälles in Kreisrohren bei großen Reynoldsschen Zahlen diejenigen Abweichungen zu vermeiden, die in diesem Fall bei Heranziehung der Blasiusschen Formel:

$$h = 0{,}133 \left(\frac{\nu}{au}\right)^{1/4} \frac{l}{a} \frac{u^2}{2g} \qquad (21)$$

auftreten. Die Folgerung aus der Formel (21) ist das sog. Gesetz[1]) der 7. Wurzel; nach diesem Gesetz geht die Geschwindigkeitsverteilung in der Wandnähe proportional der Wurzel der 7. Potenz der Entfernung von der Wand vor sich. Dieses Gesetz hat gegenwärtig viele Anhänger. Die Verfechter[2]) dieses Gesetzes sehen die Bestätigung der Richtigkeit ihrer Auffassung hauptsächlich darin, daß das Gesetz der 7. Wurzel in verschiedenen Fällen (Reibungswiderstand einer Platte in unendlicher Flüssigkeit, rotierende Scheibe, glatte Rinne) Resultate ergibt, die verhältnismäßig gut mit denen der Versuche übereinstimmen. Was jedoch die Abweichungen anbetrifft, die in einigen Fällen nur bei großen Reynoldsschen Zahlen (Kreisrohr, rotierende Scheibe) und in einigen Fällen auch bei den Kleinstwerten von R (glatte Rinne) auftreten, so sind sie geneigt, dieselben nicht dem Umstand zuzuschreiben, daß in diesen Fällen das Gesetz der 7. Wurzel keine Gültigkeit hat, sondern der Wirkung der Rauhigkeit der Wände. Die Frage jedoch, wie diese Rauhigkeit das Gesetz des Druckgefälles und das Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung beeinflußt, bleibt offen. Mit einem Wort, man ist der Meinung, daß das Blasiussche Gesetz nicht eine gute Interpolationsformel ist, sondern als ein genaues (exaktes)

1) Natürlich können wir dieses fürs erste nur für das Intervall behaupten, für welches wir Versuchsdata haben, das heißt für das Intervall von $R = 3500$ bis 21300.

1) L. Prandtl, Ergebnisse der Aerodynamischen Versuchsanstalt zu Göttingen. Lief. 3, S. 2. Th. v. Kármán, s. Anm. S. 404.

2) z. B. Th. v. Kármán, Über die Stabilität der Laminarströmung und die Theorie der Turbulenz. Abhandl. aus dem Aerodynam. Institut an d. Techn. Hochschule Aachen. H. 4, S. 32.

Digitized by Google

Gesetz im Falle (ideal) glatter Wände zu betrachten ist.

Es scheint uns, daß unsere Untersuchungen auf diesem Gebiete es erlauben, diese Auffassung in bedeutendem Maße zu widerlegen. In der Tat ergibt in einer ganzen Reihe von Fällen, wo das Blasiussche Gesetz Abweichungen von den Versuchsdaten aufweist, das Gesetz der 8. Wurzel nicht diese Abweichungen; dieses findet statt, z. B. in kreisförmigen Rohren von $R = 85\,000$—90 000 an, dasselbe beobachtet man beim Reibungswiderstand einer dünnen Platte, im Falle einer rotierenden Scheibe und bei Bestimmung des Druckgefälles in einer glatten Rinne; und schließlich, was von unserem Standpunkte aus besonders wichtig ist, ergibt das auf die Wärmeausbreitung in Kreisrohren[1]) angewandte Gesetz der 8. Wurzel Resultate, die gut mit den Versuchen von Nusselt übereinstimmen.

Was jedoch die Frage anbetrifft, ob das Blasiussche Gesetz nicht die exakte Lösung bei ideal glatten Wänden sei, so scheint es uns, daß es schwer ist, auf diese Frage irgendeine Antwort zu geben, besonders eine positive; erstens, weil ideal glatte Wände physikalisch unmöglich sind, da „technisch" ideal glatte Wände natürlich nicht „hydrodynamisch" ideal glatt sind; zweitens, weil Versuche mit dem Druckgefälle in einer glatten Rinne darauf hinweisen, daß sogar bei kleinen Geschwindigkeiten (richtiger bei den Kleinstwerten von R), d. h. in dem Falle, wenn die Rauhigkeit der Wände keine bedeutende Wirkung ausübt, doch eine Abweichung von dem Gesetz der 7. Wurzel vorliegt.

Alle diese Tatsachen weisen zweifellos darauf hin, daß, erstens, das Blasiussche Gesetz nicht ein exaktes Gesetz für glatte Rohre ist, sondern lediglich eine gute Interpolationsformel für Reynoldssche Zahlen nicht über 90 000, und daß, zweitens, in einigen Fällen das Gesetz der 8. Wurzel den Vorzug vor dem der 7. Wurzel hat, da es Resultate ergibt, die besser mit den Versuchen übereinstimmen, als es der Fall ist bei dem Gesetz der 7. Wurzel.

Zum Schluß machen wir einen Versuch, die Wirkung der Rauhigkeit einigermaßen festzustellen. Zu diesem Zweck kommen wir wieder auf das Druckgefälle in Kreisrohren zurück. Beim Studium dieser Frage sehen wir, daß bei Werten der Reynoldsschen Zahl unter 65 000 das Blasiussche Gesetz (21) besser mit den Versuchsergebnissen übereinstimmt, als das bei Anwendung der Formel (1) der Fall ist, und daß, umgekehrt, bei Werten von R über 65 000 das Gesetz der 8. Wurzel bessere Resultate zu ergeben beginnt, als das der 7. Wurzel. Dieser Umstand ist ohne Zweifel ein Beweis, daß die Geschwindigkeitsverteilung in Kreisrohren bei einigen Werten der Reynoldsschen Zahl nach dem Gesetz der 7. Wurzel, bei anderen nach dem Gesetz der 8. Wurzel erfolgt, wobei diese Veränderung der Gesetze der Geschwindigkeitsverteilung mit der Geschwindigkeitszunahme der Flüssigkeitsströmung im Rohr zusammenhängt. Unseres Erachtens liegt der Grund dieser Veränderung der Geschwindigkeitsverteilung (in bedeutendem Maße) in der Wirkung, die die Rauhigkeit der Wand ausübt. In der Tat nimmt die Dicke der Grenzschicht bei Geschwindigkeitszunahme ab, und infolgedessen beginnt die Rauhigkeit der Wand mehr auf die Gesetze der Flüssigkeitsströmung einzuwirken.

In dem wir mit ε die mittlere Erhöhung der Rauhigkeit bezeichnen, nehmen wir an, daß bei Geschwindigkeitszunahme und bei der Abnahme der Dicke der Grenzschicht der Querdurchschnitt eines Kreisrohres sich um den Wert $= 2\pi a\varepsilon$ vermindert[1]), wobei a = Rohrhalbmesser ist. Infolge dieser Abnahme des Querdurchschnitts bei einer und derselben Geschwindigkeit in der Mitte und bei einem und demselben Flüssigkeitsverbrauch muß die mittlere Geschwindigkeit zweifellos ein wenig zunehmen; diese Zunahme der mittleren Geschwindigkeit ist auch, wie leicht ersichtlich, der Grund der Veränderung des Gesetzes der Geschwindigkeitsverteilung im Querschnitt eines Rohres. Bekanntermaßen ergibt das Gesetz der 7. Wurzel folgende Beziehung zwischen den Geschwindigkeiten $u = 0{,}816\,u_1$, wobei u = mittlere Geschwindigkeit, u_1 = die Geschwindigkeit in der Mitte, das Gesetz der 8. Wurzel $u = 0{,}836\,u_1$ ist. Jetzt haben wir für den Verbrauch:

$$Q = 0{,}816\,u_1, \pi a^2 = 0{,}836\,u_1, (\pi a^2 - 2\pi a\varepsilon),$$

woraus

$$\varepsilon = 0{,}0119\,a.$$

Diese Beziehung zeigt, daß sogar das Vorhandensein einer verhältnismäßig so kleinen relativen Rauhigkeit (bei einer solchen relativen Rauhigkeit betrachtet man das Rohr als glatt), wie

$$\frac{\varepsilon}{a} = 0{,}0119$$

vollkommen genügt, damit das Gesetz der 7. Wurzel in das Gesetz der 8. Wurzel übergeht.

1) S. Tarassenko, Über den Wärmeaustausch bei turbulenter Strömung einer Flüssigkeit oder eines Gases. Physik. Zeitschr. **30**, 252, 1929.

1) Einen analogen Gedanken, nur in einer anderen Absicht als wir, äußert auch H. Lorenz in seiner Abhandlung: „Die Wandrauhigkeit in der Strömungslehre". Phys. Zeitschr. **27**, 92, 1926.

Woronesh, Staatsuniversität, März 1929.

(Eingegangen 15. April. 1929.)

Digitized by Google

BESPRECHUNGEN.

Thompton C. Fry, Probability and its Engineering Uses. (Die Wahrscheinlichkeit und ihre technischen Anwendungen.) 8°. XIV u. 476 S. Mit 50 Fig. New York, D. Van Nostrand Company. 1928. Preis $ 7.50.

Das Werk ist in erster Linie ein Lehrbuch der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Von den Kombinations- und Permutationsgesetzen ausgehend, gibt es zunächst eine ausführliche, leicht faßliche Darstellung der Grundlagen dieser Disziplin. Alsdann werden die Hilfsmittel aus der mathematischen Statistik behandelt, die für die Lösung praktischer Wahrscheinlichkeitsprobleme gebraucht werden: Verteilungsfunktionen, Mittelwerte und Streuungsmasse. Besonders dankenswert sind hier das ausführliche Eingehen auf die häufig vorkommenden speziellen Verteilungsfunktionen, die Darstellung der Elemente der Pearsonschen und Charlierschen Methoden, sowie das Kapitel über Anpassung von Kurven an gegebene Werte. Unter den technischen Anwendungen sind die Probleme der Telephonie besonders bevorzugt. Demgegenüber finden die wahrscheinlichkeitstheoretischen Probleme der Fabrikationskontrolle und Statistik („Großzahlforschung") hier noch wenig Berücksichtigung. Sehr interessant ist die Auswahl der physikalischen Beispiele (kinetische Gastheorie, Schottky-Effekt). Die Formel- und Tabellenzusammenstellung am Schluß des Werkes dürfte dem praktisch Arbeitenden außerordentlich nützlich sein.

Das Buch bringt eine Fülle wichtigen Materials in anschaulicher, leicht verständlicher Darstellung und wird sowohl dem Anfänger bei einer ersten Einarbeitung in das neue Gebiet als auch dem Fortgeschrittenen bei seinen Arbeiten wertvolle Dienste leisten. H. C. Plaut.

Th. Vahlen, Deviation und Kompensation. 188 S. Mit 27 Abb. im Text. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn. 1929. Geh. RM 7.60, geb. RM 9.60.

Wie der Untertitel „Neue Grundlegung der Theorie, Neue Anwendungen auf die Praxis" bereits anzeigt, hat der Verfasser sich zum Ziel gesetzt, die Theorie der Schiffskompasse und ihre Anwendungen auf die Praxis, soweit es sich um die sog. Deviation (d. h. die Abweichung der Kompaßnadel aus dem magnetischen Meridian) und ihre Kompensation handelt, übersichtlicher und exakter als dies bisher der Fall war zu entwickeln. Dazu mußte in einem Wust von Formeln und von zum Teil unrichtigen Überlegungen Ordnung geschaffen und vieles sogar ganz neu aufgebaut werden. Zugleich aber sollte die Darstellung leicht verständlich bleiben und an Vorkenntnissen nicht mehr voraussetzen, als etwa bei einem klugen und gebildeten Seemann vorausgesetzt werden kann. Die Überwindung der unvermeidlichen mathematischen Komplikationen gelingt hauptsächlich durch Verwendung — übrigens ganz einfacher — Matrizenrechnungen, die erstmalige Beantwortung wichtiger Fragen durch eine klare Herausarbeitung der grundlegenden Unterschiede, die zwischen dem „festen" und dem „flüchtigen" Magnetismus bestehen. Aus dem Inhalt seien hervorgehoben die eingehende Diskussion der Theorie der neun Stäbe, die Einführung einer dritten Hauptlage für kompensierende Stäbe, die strenge Behandlung des Poissonschen Theorems und die Behandlung auch Nicht-Poissonscher Fälle. Wer dies Buch und in seiner Vorrede von dem schweren Schicksal liest, das den Verfasser getroffen hat, wird mit Dank und Achtung seine Rückkehr zu fruchtbarer wissenschaftlicher Tätigkeit begrüßen. R. Seeliger.

Tagesereignisse.

Die ACHEMA VI, Ausstellung für chemisches Apparatewesen, Frankfurt am Main, 10. bis 22. Juni 1930, hat soeben ihren Prospekt herausgegeben. Er gibt ein anschauliches Bild von dem zu erwartenden Umfang und der Bedeutung der kommenden ACHEMA VI 1930 in Frankfurt und kann kostenlos durch die Achema-Geschäftsstelle der Dechema, Deutschen Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Seelze bei Hannover, bezogen werden.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Assistant Professor an der Princeton University Dr. E. U. Condon zum Professor der Theoretischen Physik an der University of Minnesota in Minneapolis.

Ehrung: Der ord. Professor der Mathematik an der Universität Leipzig Dr. Leon Lichtenstein wurde zum auswärtigen Mitglied der Polnischen Akademie der Wissenschaften in Krakau ernannt.

In den Ruhestand: Der ord. Professor für technische Chemie an der Technischen Hochschule Aachen Dr. Oskar Rau.

Gestorben: Der ord. Professor der Chemie an der New York University John Alfred Mandel.

Angebote.

Junger Physiker,

in Vakuumtechnik erfahren,

für selbständiges Arbeiten von großem industriellen Werk **gesucht.** Offerten u. **F. W. T. 232 durch Rudolf Mosse, Frankfurt am Main.**

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig

Digitized by Google

JUL 25 1929

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 13.70 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 11.20, im Ausland $ 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Leitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 13. Ausgegeben am 1. Juli 1929. Nr. 788. Printed in Germany. 30. Jahrgang.

INHALT:

S. Tolksdorf, Gerda Laski. S. 409—411.

Originalmitteilungen:

R. Wesse, Messungen der Gefrierpunktserniedrigung von verdünnten wässerigen Lösungen, die Gemische zweier Elektrolyte sind. S. 412—419.

B. Lange u. W. Heller, Tellur-Thermoelement. S. 419—425.

A. Smits, Die Pseudo-Komponenten des Wasserstoffs. S. 425—427.

W. Pupp, Schwingspiegel zur Vorführung zusammengesetzter Schwingungen. S. 427—428.

H. Hergesell, Bemerkungen zu: H. Benndorf, „Über die experimentelle Erforschbarkeit der höheren Schichten der Atmosphäre". S. 429.

H. Benndorf, Erwiderung auf obenstehende Bemerkung des Herrn Hergesell. S. 429—430.

Reichspostzentralamt, Neue Hilfsmittel für akustische Messungen. S. 430.

Besprechungen:

Handbuch der Experimentalphysik, herausgeg. v. W. Wien und F. Harms. Bd. 25. I. Teil: Geophysik I. S. 430—431.

R. H. Fowler, Statistical Mechanics. S. 431.

P. Schilder, Gedanken zur Naturphilosophie. S. 431—432.

W. Gerlach, Über das Wesen physikalischer Erkenntnis und Gesetzmäßigkeit. S. 432.

Personalien. S. 432.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Mit je einer Beilage des Verlages Theodor Steinkopff in Dresden, betr. Neueste Fachliteratur für den Chemiker und der Akademischen Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig, betr. Energie und Wärmeinhalt von A. Eucken.

Digitized by Google

Wissenschaftliche Optik

aus

Kalkspat
Quarz
Flußspat
Gips u. Glimmer
Steinsalz
Glas

B. Halle Nachfl.
Optische Werkstätten
Berlin-Steglitz

Überragend

sind unsere überall bekannten

aschefreien Filter Nr. 589 und 590.

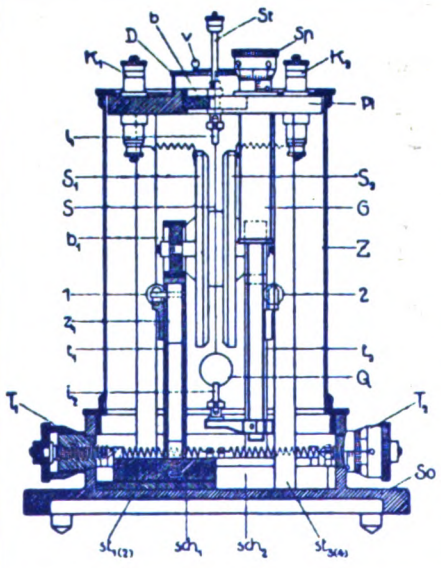
Mit unseren
Rundfiltern
Faltenfiltern
Extraktionshülsen
Filtrierpapieren in Bogen
bilden sie unentbehrliche Hilfsmittel für jedes Laboratorium.

Unsere Preisliste, ein Wegweiser für jeden Interessenten, versenden wir kostenfrei.

Carl Schleicher & Schüll
DÜREN, Rheinland

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923. Seite 166—170

Katalog 30, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 13 | 1. Juli 1929 | Redaktionsschluß für Nr. 15 am 15. Juli 1929. | 30. Jahrgang

INHALT:

S. Tolksdorf, Gerda Laski. S. 409.

Originalmitteilungen:

R. Wesøe, Messungen der Gefrierpunktserniedrigung von verdünnten wässerigen Lösungen, die Gemische zweier Elektrolyte sind. S. 412.

B. Lange u. W. Heller, Tellur-Thermoelemente. S. 419.

A. Smits, Die Pseudo-Komponenten des Wasserstoffes. S. 425.

W. Pupp, Schwingspiegel zur Vorführung zusammengesetzter Schwingungen. S. 427.

H. Hergesell, Bemerkungen zu: H. Benndorf, „Über die experimentelle Erforschbarkeit der höheren Schichten der Atmosphäre". S. 429.

H. Benndorf, Erwiderung auf obenstehende Bemerkung des Herrn Hergesell. S. 429.

Reichspostzentralamt, Neue Hilfsmittel für akustische Messungen. S. 430.

Besprechungen:

W. Wien u. F. Harms, Handbuch der Experimentalphysik. Bd. 25. I. Teil: Geophysik I. S. 430.

R. H. Fowler, Statistical Mechanics. S. 431.

P. Schilder, Gedanken zur Naturphilosophie. S. 431.

W. Gerlach, Über das Wesen physikalischer Erkenntnis und Gesetzmäßigkeit. S. 432.

Personalien. S. 432.

Gerda Laski.

Von Sibylle Tolksdorf.

Am 24. November 1928 starb Gerda Laski im Augusta-Hospital in Berlin. Sie wurde am 4. Juni 1893 in Wien geboren, wo sie unter der liebevollen Pflege eines kultivierten Elternhauses heranwuchs. Schon früh zeigten sich bei ihr eine große und vielseitige Begabung, eine außerordentliche geistige Regsamkeit — Anlagen, die durch eine überaus individuelle Erziehung sorgfältig entwickelt wurden. Nur die letzten Schuljahre verbrachte sie an öffentlichen Instituten, und die Streiche und Unabhängigkeitskämpfe dieser Zeit zeigen bereits den Drang einer sich selbständig formenden jungen Persönlichkeit nach eigener Lebensgestaltung. Bezeichnend für den Ernst und die innere Selbständigkeit sind die religiösen Nöte, welche die Fünfzehnjährige vom Judentum zum Katholizismus führten — ein Schritt, der nur wenigen Freunden bekannt war.

Unter den günstigsten Auspizien bezog Gerda Laski die Wiener Universität; gestützt durch die Liebe und das Verständnis ihrer Eltern, deren Güte ihr die äußeren Sorgen abnahm, körperlich gestählt durch leidenschaftlich betriebenen Bergsport, seelisch gesund und gerade bei aller Zartheit des Fühlens. So läßt sich die außerordentliche Intensität verstehen, mit der sie sich mit dem geistigen Leben auseinandersetzte, das ihr auf der Universität entgegentrat. Neben dem Studium, dessen Hauptfach Physik war, nahm sie

Digitized by Google

tätigen Anteil an der damals in ihrer Blüte stehenden Jugendbewegung. Die Kämpfe um Weltanschauungsfragen regten sie zu zahlreichen philosophischen Studien und zur intensiven Beschäftigung mit dem älteren und modernen Schrifttum an und legten den Grund zu der umfassenden Bildung, die wir an ihr bewunderten. Gerda Laski hat sich mit ihrer ganzen Persönlichkeit für die Verwirklichung der kulturellen und sozialen Ziele der Jugendbewegung eingesetzt, ohne sich jedoch ihrer Eigenart als Nachkomme eines kultivierten bürgerlichen Hauses zu entäußern; sie hat eine für sie absolut charakteristische Synthese von alter und neuer Lebensform zu finden gewußt. Stets war sie sich der Verpflichtungen ihrer Sonderstellung bewußt, welche ihr die Abnutzung durch den Daseinskampf zunächst ersparte, und sie blieb ihren Anschauungen auch treu, als sich ihre Lage durch die Inflation und die Kommunalpolitik ihrer Vaterstadt sehr verschlechtert hatte.

Neben den Arbeiten im Physikalischen Institut in Wien unter Professor Ehrenhaft, bei dem sie später Assistentin wurde, fand sie noch Zeit zum Abhalten von Volkshochschulkursen und — nach Kriegsausbruch — zur Krankenpflege. — Sie promovierte mit einer sehr mühsamen Arbeit über Größenbestimmung submikroskopischer Teilchen[1]) und zog in einer weiteren Untersuchung die Grundempfindungstheorie von Helmholtz zur Teilchengrößenbestimmung heran.

Das Bedürfnis, tiefer in die theoretische Physik einzudringen, führte Gerda Laski auf ein Jahr nach Göttingen, wo sie bei Professor Debye einige theoretische Arbeiten ausführte, die sich mit der Berechnung von Atomeigenschaften auf Grund des damaligen Bohrschen Modelles befaßten.

Bei einem gelegentlichen Besuch in Berlin wurde Gerda Laski von Professor Rubens an das Physikalische Institut der Universität verpflichtet. Hatte sie sich schon theoretisch mit der Berechnung von Kernschwingungen gasförmiger Moleküle befaßt, so wurde sie jetzt von Rubens in die experimentelle Ultrarotforschung eingeführt. Damit hat ihre wissenschaftliche Arbeit eine Richtung gewonnen, der sie auch nach dem Tode von Rubens treu blieb; sie war stolz, als eine seiner letzten Schülerinnen seine Tradition fortzusetzen. Aus der Zeit ihres Wirkens am Physikalischen Institut, wo sie mit großer Freude den Praktikumsunterricht versah, stammen ihre ersten experimentellen Ultrarotarbeiten, sowie eine umfangreichere Darstellung der Ultrarotmethoden in den „Ergebnissen der Exakten Naturwissenschaften". Eine Interferometerrechnung aus dieser Zeit wird demnächst an dieser Stelle erscheinen.

Im Jahre 1924 trat Gerda Laski aus dem Physikalischen Institut der Universität in das Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem über. Der von dem Direktor des Institutes vertretene Gedanke, daß durch Messungen im Ultrarot für die Kenntnis vom Aufbau der hochmolekularen Stoffe gleich grundlegende Fortschritte zu erhoffen seien, wie durch die Röntgenanalyse, erfüllte sie mit Enthusiasmus. So richtete sie unter Professor R. O. Herzog und mit Hilfe der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft eine Ultrarotabteilung ein und widmete sich der Anwendung von Ultrarotmethoden auf chemische Konstitutionsfragen. Es wurden durchgeführt: Untersuchungen der Absorptionsspektren von Zellulosen, von verschiedenen Kohlen-, Bor- und Siliziumwasserstoffen, von mehreren Erdalkalioxyden; eine weitere Arbeit — gemeinsam mit Professor F. Jentzsch — über die Totalreflexion im Ultrarot soll demnächst veröffentlicht werden. Mit einem neugebauten lichtstarken Gitterspektrometer sollte das Verhalten organischer Substanzen im Gebiet langer Wellen untersucht werden.

In Dahlem lebte Gerda Laski in einem Kreis junger Menschen, denen sie durch ihr intensives Verhältnis zu allen Gebieten moderner Kultur, durch ihre Vertrautheit mit den verschiedensten Zweigen der Physik und durch ihr außerordentliches psychologisches Verständnis Freundin und Vorbild war. Leider

1) Vgl. das Verzeichnis der Publikationen von Gerda Laski am Ende des Nachrufs.

Digitized by Google

standen die letzten Dahlemer Jahre schon unter dem Schatten ihres späteren schweren Leidens.

Ihr Ausscheiden aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut und der Übergang an die Physikalisch-Technische Reichsanstalt erfloß einer Einschränkung, die das Kaiser-Wilhelm-Institut in Räumen und Mitteln erfuhr. An der neuen Arbeitsstätte bei Geheimrat Paschen konnte sie 1928 noch ein neues Ultrarotlaboratorium einrichten, doch war es ihr nicht mehr möglich, darin zu arbeiten.

Neben den oben erwähnten Experimentaluntersuchungen hatte Gerda Laski Gelegenheit, auch über einige ihrer Arbeitsgebiete zusammenfassend zu berichten: Im Handbuch der Physik (Geiger-Scheel) sind Arbeiten über Thermoelektrizität und Ultrarotmethoden von ihr erschienen.

Ein Teil ihres Arbeitsprogrammes ist wohl angefangen, jedoch nicht mehr beendet worden: So Untersuchungen über die kondensierten Gase bei tiefen Temperaturen, für die bereits eine Apparatur ausgebildet war, Konstitutionsfragen im langwelligen Ultrarot, Untersuchungen über die Konstitution von Kristallen der V. M. Goldschmidtschen Systematik usw.

Alle, die Gerda Laski in ihrem Wirken kennengelernt haben, werden die Tragik empfinden, die darin liegt, daß ein so junger Mensch nur einen Teil seiner wissenschaftlichen Pläne verwirklichen konnte, und werden das Andenken ihrer Persönlichkeit immer hochhalten.

Literaturverzeichnis.

1) Größenbestimmung submikroskopischer Partikel aus optischen und mechanischen Effekten. Sitzungsber. Wien. Akad. Wiss. **126** (IIa), 601—648, 1917; Auszug in Ann. Phys. **53**, 1—26, 1917.

2) Anwendung der Grundempfindungstheorie zur Größenbestimmung submikroskopischer Partikel. Physik. Zeitschr. **19**, 369—373, 1918.

3) Ultrarote Eigenfrequenzen zweiatomiger Bohrscher Gasmoleküle und die spezifische Wärme bei hohen Temperaturen. Physik. Zeitschr. **20**, 269—274, 1919.

4) Über axenparallele Kernschwingungen in Bohrschen Molekülen. Physik. Zeitschr. **20**, 550—551, 1919.

5) Kritik der optischen Größenbestimmung submikroskopischer Partikel. Verh. D. Phys. Ges. (3) **1**, 89—91, 1920, Nr. 4.

6) Gemeinsam mit F. Zerner, Theorie der Radiometerwirkung. Zeitschr. f. Phys. **8**, 224—242, 1920; **6**, 411—414, 1921.

7) Die langwellige Strahlung der Quarz-Quecksilberlampe bei verschiedener Belastung. Zeitschr. f. Phys. **10**, 353—366, 1922.

8) Ultrarotforschung. Ergebn. Exakt. Naturw. **3**, 86—116, 1924.

9) Die Massenschwingungsspektren von $NaClO_3$ und $NaBrO_3$. Verh. D. Phys. Ges. (3), **5**, 54, 1924.

10) Die ultraroten Reflexionsspektren von $NaClO_3$ und $NaBrO_3$. Zeitschr. Krist. 607—614, 1927.

11) R. O. Herzog und G. Laski, Die Ultrarotabsorptionsspektren der Zellulose im Gebiet der Fluoritdispersion. Zeitschr. f. phys. Ch. **121**, 136—142, 1926.

12) Gemeinsam mit S. Tolksdorf, Eine einfache Absorptionsmethode im Ultrarot. Naturw. **14**, 488, 1926.

13) Spezielle Meßmethodik im Ultrarot. Handb. Phys. (Geiger-Scheel) **19**, 802—829, 1928.

14) Thermoelektrizität. Ebenda **13**, 183—228, 1928.

Digitized by Google

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Messungen der Gefrierpunktserniedrigung von verdünnten wässerigen Lösungen, die Gemische zweier Elektrolyte sind.

Von Ragnvald Wesøe.

§ 1. Die Theorie von Debye[1]) sucht das anomale Verhalten der starken Elektrolyte zu erklären. Man setzt in dieser Theorie vollständige Dissoziation voraus und zieht die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen in Betracht. Mehrere Messungen der Gefrierpunktserniedrigung sind von verschiedenen Forschern ausgeführt und haben die Theorie bestätigt.

Untersuchungen über das Verhalten von Gemischen zweier Elektrolyte in wässerigen Lösungen sind — meines Wissens — nicht ausgeführt. Ich habe deshalb im Jahre 1927 auf Anregung von Herrn Dr. O. E. Frivold in Oslo im Physikalischen Institut A der Universität einige Messungen der Gefrierpunktserniedrigung von verdünnten wässerigen Lösungen, die Gemische zweier Elektrolyte sind, ausgeführt.

Es war das Ziel der Untersuchungen zu konstatieren, ob die Debyesche Theorie das Verhalten der Gemische zweier Elektrolyte bei sehr verdünnten wässerigen Lösungen erklären konnte.

Theoretisches.

§ 2. Wir betrachten eine Lösung, in der

$$N_1,\ N_2,\ \ldots\ldots N_i,\ \ldots\ldots N_s$$

Ionen verschiedenster Art mit den Ladungen

$$z_1\varepsilon,\ z_2\varepsilon,\ \ldots\ldots z_i\varepsilon,\ \ldots\ldots z_s\varepsilon$$

vorhanden seien, so daß die ganzen Zahlen z_1, z_2, $\ldots\ldots z_i$, $\ldots z_s$ die Wertigkeiten messen und sowohl positiv wie negativ sein können, ε bedeutet die Ladung des elektrischen Elementarquantums. Neben den Gesamtzahlen N_i seien außerdem die Ionenzahlen pro cm³

$$n_1,\ n_2,\ \ldots\ldots n_i,\ \ldots\ldots\ldots n_s$$

eingeführt.

Nach der Theorie von Debye und Hückel[2]) findet man die Gefrierpunktserniedrigung Δ durch folgende Formel ausgedrückt

$$\frac{\Delta}{T_0}\cdot\frac{Q}{RT_0}=\sum_1^s c_i\left(1-\frac{\varepsilon^2\varkappa}{6DkT}z_i^2\sigma_i\right). \qquad (1)$$

Hier bedeutet:

Q die Schmelzwärme eines Mols des Lösungsmittels,

T_0 die Gefriertemperatur des reinen Lösungsmittels,

R die Gaskonstante,

ε die Ladung des elektrischen Elementarquantums,

D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels,

k die Boltzmannsche Konstante,

T die Temperatur der Lösung,

c_i die Konzentration der Ionen $i$ter Art.

Also

$$c_i=\frac{N_i}{N_0+\sum_1^s N_i}=\frac{N_i}{N_0},$$

wo N_0 die Anzahl Moleküle des Lösungsmittels bedeutet, und als sehr groß gegen $\sum_1^s N_i$ betrachtet werden kann.

Die Größen $\varkappa$ und σ_i sind durch die folgenden Gleichungen gegeben

$$\varkappa^2=\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\sum_1^s n_i z_i^2 \qquad (2)$$

und

$$\sigma_i=1-\frac{3}{2}x_i+\frac{9}{5}x_i^2-2x_i^3+\ldots$$
$$=\sum_{r=0}^{r=s}3\frac{r+1}{r+3}(-x_i)^r, \qquad (3)$$

worin

$$x_i=\varkappa a_i.$$

a_i ist der Durchmesser des Ions $i$ter Art.

Die klassische Formel der Gefrierpunktserniedrigung lautet

$$\frac{\Delta}{T_0}\cdot\frac{Q}{RT_0}=\sum_1^s c_i. \qquad (4)$$

Nennt man Δ_k die nach der klassischen Theorie berechnete Gefrierpunktserniedrigung, so ist

$$\frac{\Delta}{\Delta_k}=f_0$$

oder

$$1-f_0=\frac{\Delta_k-\Delta}{\Delta_k}, \qquad (5)$$

wo f_0 der osmotische Koeffizient ist.

Aus (1), (4) und (5) finden wir dann

$$1-f_0=1-\frac{\Delta\cdot Q}{RT_0^2\sum c_i}=\frac{\varepsilon^2\varkappa}{6DkT}\frac{\sum c_i z_i^2\sigma_i}{\sum c_i}. \qquad (6)$$

§ 3. Wir betrachten danach eine wässerige Lösung zweier Elektrolyte deren Mischungsverhältnis p sei. c ist die Konzentration des Ersten

1) P. Debye und E. Hückel, Zur Theorie der Elektrolyte I, II, Physik. Zeitschr. **24**, 185 und 305, 1923. Ferner P. Debye, ibid. **25**, 97, 1924.

2) Physik. Zeitschr. **24**, 185, 1923.

Digitized by Google

und $p \cdot c$ die des Zweiten. Weiter nehmen wir an, das Molekül des Ersten zerfalle in $\nu_1 \ldots \nu_i \ldots$. Ionen und das des Zweiten in $\nu_1 \ldots \nu_j \ldots$. Ionen. Außerdem betrachten wir alle Funktionen σ als gleich groß. Die Gleichung (6) lautet dann

$$1 - f_0 = 1 - \frac{\Delta \cdot Q}{R T_0^2 c (\Sigma \nu_i + p \Sigma \nu_j)} = \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6 D k T} \frac{\Sigma \nu_i z_i^2 + p \Sigma \nu_j z_j^2}{\Sigma \nu_i + p \Sigma \nu_j} \sigma , \quad (7)$$

und die Gleichung (2)

$$\varkappa^2 = \frac{4 \pi \varepsilon^2 n}{D k T} \left(\Sigma \nu_i z_i^2 + p \Sigma \nu_j z_j^2 \right) , \quad (8)$$

indem wir bemerken, daß

$$n_i = \nu_i n .$$

Wir führen die Volumenkonzentrationen in die Gleichung (8) und den Wert für $\varkappa$ in die Gleichung (7) ein und finden dann

$$1 - f_0 = 1 - \frac{\Delta \cdot Q}{R T_0^2 c (\Sigma \nu_i + p \Sigma \nu_j)} = \frac{\varepsilon^3}{3 D k T} \sqrt{\frac{\pi}{D k T}} \left(\frac{\Sigma \nu_i z_i^2 + p \Sigma \nu_j z_j^2}{\Sigma \nu_i + p \Sigma \nu_j} \right)^{3/4} \sqrt{n (\Sigma \nu_i + p \Sigma \nu_j)} \sigma . \quad (9)$$

In die Gleichungen (8) und (9) setzen wir die folgenden Zahlenwerte ein:

$Q = 80 \cdot 18$ Kal.
$R = 1{,}987$ Kal.
$T_0 = 273^0 = T$
$\varepsilon = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ e. s. E.
$k = 1{,}346 \cdot 10^{-16}$, erg.
$D = 88{,}23$ [1]).

Außerdem erinnern wir, daß

$$n = 6{,}062 \cdot 10^{20} \gamma ,$$

wo γ die Konzentration in Mol pro Liter ausdrückt, und weiter ist für eine wässerige Lösung

$$c = \frac{18 \gamma}{1000} .$$

Wir finden dann:

$$1 - f_0 = 1 - \frac{\Delta}{1{,}855 \gamma (\Sigma \nu_i + p \Sigma \nu_j)} = 0{,}270 \omega \sqrt{\gamma (\Sigma \nu_i + p \Sigma \nu_j)} \sigma , \quad (10)$$

wo

$$\omega = \left(\frac{\Sigma \nu_i z_i^2 + p \Sigma \nu_j z_j^2}{\Sigma \nu_i + p \Sigma \nu_j} \right)^{3/4} \quad (11)$$

als Wertigkeitsfaktor bezeichnet werden soll, und

$$\varkappa = 0{,}231 \cdot 10^8 \sqrt{\gamma \left(\Sigma \nu_i z_i^2 + p \Sigma \nu_j z_j^2 \right)} \quad (12)$$

unsere reziproke charakteristische Länge ist.

Weiterhin ist

$$\sigma = \sum_{r=0}^{r=s} 3 \frac{r+1}{r+3} (-x)^r \quad (13)$$

und

$$x = \varkappa \cdot a , \quad (14)$$

worin a die mittlere Länge des Ionendurchmessers bezeichnet.

1) Der Wert von Drude gefunden. Siehe Wied. Ann. **59**, 61, 1896.

Experimentelle Prüfung.

§ 4. Die Gleichung (10) wurde verwendet um die Theorie von Debye und Hückel zu prüfen. Die vier Salze K_2SO_4, $MgSO_4$, KNO_3 und $Ca(NO_3)_2$ wurden benutzt, erstens als Gemische von zwei Salzen im molaren Mischungsverhältnisse 1:1 und zweitens K_2SO_4 und KNO_3 im molaren Mischungsverhältnisse 1:1/4, 1:1/2, 1:2 und 1:4.

In Tabelle I sind für die verschiedenen Kombinationen gegeben: Die zwei Salze, das Mischungsverhältnis p, der Wertigkeitsfaktor ω und der Wert von $0{,}270\,\omega$.

Tabelle I.

Salze	p	ω	$0{,}270\,\omega$
K_2SO_4, $MgSO_4$	1	$14/25\sqrt{70}$	1,265
K_2SO_4, $Ca(NO_3)_2$	1	$2\sqrt{2}$	0,764
$MgSO_4$, $Ca(NO_3)_2$	1	$14/25\sqrt{70}$	1,265
$MgSO_4$, KNO_3	1	$5/4\sqrt{10}$	1,067
KNO_3, $Ca(NO_3)_2$	1	$16/25\sqrt{10}$	0,546
K_2SO_4, KNO_3	1	$16/25\sqrt{10}$	0,546
,, ,,	1/4	$13/49\sqrt{91}$	0,683
,, ,,	1/2	$7/8\sqrt{7}$	0,625
,, ,,	2	$10/49\sqrt{70}$	0,461
,, ,,	4	$14/121\sqrt{154}$	0,388

Beschreibung der Apparatur.

§ 5. Die Apparatur bestand aus folgenden Teilen:

1. Kalorimeter,
2. Thermoelement,
3. Potentiometer mit zugehörigem Galvanometer,
4. Elektrolytengefäß im Thermostat, samt Wheatstonescher Drahtbrücke, Widerständen, Summer und Telephon.

1. Das Kalorimeter ist schematisch in Fig. 1 gezeigt. A und B sind zwei Dewargefäße mit Ebonitdeckeln verschlossen. C ist der Kalori-

Digitized by Google

meterdeckel, durch welchen die Rührer *a* und *b* gehen. Sie sind durch die Ebonitdeckel geführt. *T* ist das Thermoelement, und *t* die Zuführungsleitungen. Der Kalorimeterdeckel und der Raum um den Dewargefäßen waren mit feingehacktem Eis gefüllt. Der Raum *D* war mit Kork gefüllt. Die Rührer wurden durch einen elektrischen Motor getrieben.

2. Das Thermoelement war ein Konstantan-Kupfer-Element. Der Durchmesser des Konstantandrahtes war 0,25 mm und der des Kupfer-

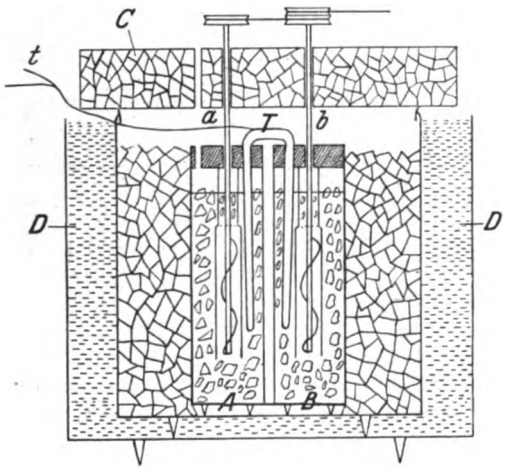


Fig. 1.

drahtes 0,20 mm. Der Konstantandraht wurde in der Weise, die White[1]) angegeben hat, untersucht, und die nicht homogenen Teile wurden entfernt. Im wesentlichsten folgte ich dem Verfahren Whites.

Ich teilte die Drähte in Teile von 50 cm Länge (50 jeder Art). Die Drahtteile wurden zusammengelötet, nachdem die Seidenisolation 1 cm an jedem Ende entfernt war und die Enden mit Schmirgel abgeputzt waren. Dann wurde der Widerstand im Element gemessen und gleich etwa 250 Ohm gefunden. Die Lötstellen wurden danach isoliert, und die Isolation war wie von White angegeben, zubereitet worden.

Schwefelkohlenstoff, Benzol und Gummi wurden zusammen gemischt, so daß die Mischung passend dick wurde. So tauchte ich jede Lötstelle in diese Mischung, und nachdem die Isolation getrocknet war, wurde sie mit einer Lösung von Schwefeldichlorid und Schwefelkohlenstoff (1:40) vulkanisiert. Das Thermoelement wurde dann in einem elektrischen Ofen in mehreren Stunden bis 50° C aufgewärmt.

1) Walter P. White, Thermoelements of Precision, especially for Calorimetry. The Journal of the Am. Chem. Soc. Vol. XXXVI, **11**, (1914).

Das Thermoelement wurde so in zwei dünnwandigen Jenaer Glasröhren eingeschlossen. Die Röhren waren am einen Ende zusammengeschmolzen und mit geschmolzenem Paraffin gefüllt. Die Zuleitungsdrähte wurden herausgeführt, und der Raum zwischen den Glasröhren wurde mit Isolationsband umgewickelt.

Während der ganzen Arbeit wurde der Widerstand des Thermoelements stets gemessen, und ich fand, daß er sich konstant hielt.

3. Ein White Double-Potentiometer[1]) wurde angewendet um die Thermokräfte zu messen. Es war ein Instrument vom Meßbereich 100 000 Mikrovolt mit zugehörigem Galvanometer.

4. Das Elektrolytengefäß hatte große Elektrodenfläche um die Widerstandskapazität zu vermindern. Platinmohr wurde elektrolytisch auf die Elektroden nach der Vorschrift von Lummer und Kurlbaum[2]) niedergeschlagen. Danach spülte ich das Gefäß mit lauem Wasser und entfernte die letzten Reste des Elektrolyten dadurch, daß ich einen elektrischen Strom durch leitendes Wasser im Gefäße führte.

Anordnung.

§ 6. Die Messungen des Leitvermögens wurden mit einer Wheatstoneschen Brücke in Verbindung mit Summer und Telephon ausgeführt. Das Elektrolytengefäß wurde in einem Thermostat angebracht, der mit Hilfe eines Toluol-Quecksilber-Regulators auf einer Temperatur von $18^0{,}00 \pm 0^0{,}02$ C gehalten wurde.

Die Zuführungsleitungen des Thermoelements wurden zum Potentiometer gekoppelt, und das Galvanometer wurde mit dem Potentiometer verbunden. Das Potentiometer und das Galvanometer wurden wie von White[3]) angegeben, gegen Kriechströme geschützt.

Die Justierung der Apparatur.

§ 7. 1. Das Potentiometer. Erstens justierte ich das Potentiometer nach der Anweisung die im Bulletin gegeben ist. Die zwei niedrigsten Dekaden wurden als richtig angenommen, und für die zwei größten fand ich die in Tabelle II gegebenen Korrektionen. Sie sind die Mittelwerte dreier Messungen.

1) The White Potentiometer. Bull. **726**, 1919. Leeds & Northrup Company.

2) Kohlrausch und Holborn, Elektrolyte, S. 9.

3) The Journal of the Am. Chem. Soc. Vol. XXXVI, 1856, 1868, 2011 (1914).

Digitized by Google

Tabelle II.

Einstellung	1. Dekade	2. Dekade
1.	+ 2,2 Mikrovolt	
2.	+ 5,8 ,,	
3.	+ 8,9 ,,	
4.	+11,5 ,,	
5.	+14,0 ,,	0,0 Mikrovolt
6.	+16,4 ,,	
7.	+17,9 ,,	
8.	+20,4 ,,	
9.	+24,8 ,,	

Die absoluten Werte habe ich nicht bestimmt, nur die relativen, da es nicht nötig war, mit absoluten Werten zu operieren. Die Ablesungen habe ich doch Mikrovolt genannt.

2. Das Thermoelement. Als Fundamentalpunkte benutzte ich die Temperaturen des schmelzenden Quecksilbers, des schmelzenden Eises und den Umwandlungspunkt von Natriumsulfat[1]). Die Mittelwerte vor und nach dem experimentellen Teil wurden:

E. m. K. pro Element.

	Eis — Eis	Hg — Eis	Na_2SO_4-Eis
Temp. °K	273,1	234,2	305,5
E. m. K.	0,00	1385,76	— 1233,58

Aus diesen Werten berechnete ich die Konstanten in der Gleichung von Eastman-Rodebusch: $E = E_0 + aT^n$. Die Werte pro Element wurden: $E_0 = 6700{,}3$, $a = -1{,}4202$ und $n = 1{,}5079$. Hieraus berechnete ich für das ganze Element $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{273°,1} = -1849{,}7$ Mikrovolt und $\left(\frac{d^2E}{dT^2}\right)_{273°,1} = -3{,}44$ Mikrovolt. Ich fand dann durch die Taylorsche Reihenentwicklung die Gefrierpunktserniedrigung Δ gleich

$$\Delta = \frac{dE}{1849{,}7} + \frac{dE^2}{3679{,}4 \cdot 10^6}, \qquad (15)$$

m. a. W. die Gefrierpunktserniedrigung berechnete ich auf folgende Weise: Die gemessene elektromotorische Kraft dividiert durch 1849,7 vermehrt um eine Korrektion entsprechend das Glied $\frac{d^2E}{dT^2}$. Die Korrektion ist in Tabelle III gegeben.

3. Die Wheatstonesche Brücke. Weiterhin wurde der Draht in der Wheatstoneschen Brücke kalibriert, und die Messungen zeigten, daß man die Ablesungen auf der Brücke nicht zu korrigieren brauchte.

1) Siehe F. Henning, Temperaturmessung. S. 232.

Tabelle III.

dE	$\frac{dE}{3679{,}4 \cdot 10^6}$	dE	$\frac{dE}{3679{,}4 \cdot 10^6}$
0	0°,000000	250	0°,000017
50	0 ,000001	275	0 ,000021
100	0 ,000003	300	0 ,000024
125	0 ,000004	325	0 ,000027
150	0 ,000005	350	0 ,000033
175	0 ,000008	375	0 ,000038
200	0 ,000011	400	0 ,000043
225	0 ,000014		

4. Das Elektrolytengefäß. Um die Widerstandskapazität zu finden, maß ich den Widerstand in einer gesättigten Gipslösung von der Temperatur 18° C. Das Leitvermögen dieser Lösung ist nach Kohlrausch $\varkappa' = 0{,}001880$, dazu addiert sich das Leitvermögen des benutzten Wassers $\varkappa'' = 0{,}000002$, so daß das gesamte Leitvermögen $\varkappa = 0{,}001882$ war. Ich machte vier Messungen und fand die Widerstandskapazität $C = 0{,}13506$.

Verfahren bei den Messungen.

§ 8. Die Salze wurden als sehr gereinigte Stoffe gekauft und 2—3 mal umkristallisiert. Die zwei Salze $MgSO_4$ und $Ca(NO_3)_2$ die mit Kristallwasser auskristallisieren, wurden von ihrem Kristallwasser durch Erhitzen bis bzw. 250° und 200° befreit, bis das Gewicht sich konstant hielt. Weiter wurden die zwei anderen Salze $K_2SO_4 + KNO_3$ über schwacher Wärme getrocknet und alle Salze im Exsiccator aufbewahrt. So bekam ich reine, trockene Stoffe, aus welchen ich meine Lösungen herstellen konnte. Den angewandten Kolben von 500 cm³ hatte ich justiert und die Korrektion gleich — 0,02 cm³ gefunden, also ohne Bedeutung.

Danach bereitete ich die Lösungen und benutzte folgende Werte für die Molekulargewichte[1]).

Tabelle IV.

Salze	Molekulargewicht
K_2SO_4	174,27
$MgSO_4$	120,39
KNO_3	101,11
$Ca(NO_3)_2$	164,09

Dann bestimmte ich das Leitvermögen der Lösungen als Funktion der Konzentration. Die Konzentration ist für die sechs ersten Lösungen γ Mol jedes Salzes pro Liter Lösung. Für die

1) Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 1923, S. 1.

Digitized by Google

vier letzten ist die Konzentration zu K_2SO_4 referiert. Die Kurven wurden gezeichnet und dienten später zur Bestimmung der Konzentration.

Die Gefrierpunktsmessungen wurden auf folgende Weise ausgeführt: Von den Dewargefäßen füllte ich in das eine destilliertes Wasser und Eis (im destillierten Wasser gespült) und in das andere destilliertes Wasser, Eis und Lösung. Um die Dewargefäße war Eis und ebenso im Deckel. Die Rührer wurden zum Rotieren gebracht und nach einiger Zeit war Temperaturgleichgewicht eingetreten. Ich konnte dann mit dem Thermoelement und dem Potentiometer die Thermokraft messen und aus der Gleichung (15) die Gefrierpunktserniedrigung berechnen.

Es zeigte sich dann, daß die Ablesung am Potentiometer mit der Anzahl von Umdrehungen der Rührer variierte, und ich fand das Maximum der Thermokraft, wenn die Rührer ungefähr 50 Umdrehungen in der Minute machten. Diese Geschwindigkeit verwandte ich später. Wenn Gleichgewicht eingetreten war, maß ich die Thermokraft jede fünfte Minute sechsmal. Das Kalorimeter zeigte sich sehr gut, das Gleichgewicht hielt sich wenigstens $^1/_2$ Stunde. Nachdem dies gemacht war, nahm ich mit einer Pipette (Gummischlauchverbindung mit Quetschhahn) eine Probe aus dem Dewargefäße, bestimmte das Leitvermögen der Lösung und las die Konzentration aus der zugeordneten Kurve ab. In das Dewargefäß, aus dem ich die Probe genommen hatte, füllte ich destilliertes, abgekühltes Wasser und machte eine neue Messung, nachdem Gleichgewicht eingetreten war. In dieser Weise wurde die Konzentration der Lösung kleiner und kleiner.

Die Resultate.

§ 9. In den folgenden Tabellen sind gegeben: Die Konzentration γ, die Quadratwurzel aus der Ionenkonzentration $\sqrt{\gamma(\Sigma\nu_i + p\Sigma\nu_j)}$, die Thermokraft dE in Mikrovolt, die Gefrierpunktserniedrigung Δ, die beobachteten Werte $1 - f_0 = 1 - \frac{\Delta}{1{,}855\gamma(\Sigma\nu_i + p\Sigma\nu_j)}$, die aus der Theorie berechneten Werte $1 - f_0 = 0{,}270\ \omega\sqrt{\gamma(\Sigma\nu_i + p\Sigma\nu_j)}\sigma$ und die Differenz zwischen $(1 - f_0)_{\text{beob.}}$ und $(1 - f_0)_{\text{berech.}}$. Über jeder Tabelle sind das Mischungsverhältnis p und der mittlere Ionendurchmesser a angegeben.

Um den Wert von a zu bestimmen, setzte ich die Werte von $(1 - f_0)_{\text{beob.}}$ und $(1 - f_0)_{\text{berech.}}$ bei größter Konzentration gleich. Ich berechnete so den Wert von σ, fand den Wert von x aus der Tabelle, die in der Arbeit von Debye und Hückel gegeben ist und bestimmte endlich den Wert von a aus den Gleichungen (12) und (14). Mit diesem so gefundenen Werte von a berechnete ich mit Hilfe von den Gleichungen (10), (12) und (14) und der eben erwähnten Tabelle die Werte von $(1 - f_0)_{\text{berech.}}$

Tabelle V.

$K_2SO_4 + MgSO_4$ ($p = 1$) $\quad a = 2{,}12 \cdot 10^{-8}$ cm.

γ	$\sqrt{\gamma(\Sigma\nu_i + p\Sigma\nu_j)}$	dE	Δ	$(1 - f_0)_{\text{beob.}}$	$(1 - f_0)_{\text{berech.}}$	Diff.
0,01158	0,2406	152,43	0°,08241	0,233	0,233	—
0,00700	0,1872	97,48	0 ,05270	0,188	0,190	− 0,002
0,00496	0,1574	70,93	0 ,03835	0,166	0,165	+ 0,001
0,00265	0,1152	39,93	0 ,02159	0,122	0,125	− 0,003
0,00104	0,0720	16,23	0 ,00877	0,091	0,083	+ 0,008

Tabelle VI.

$K_2SO_4 + Ca(NO_3)_2$ ($p = 1$) $\quad a = 1{,}47 \cdot 10^{-8}$ cm.

γ	$\sqrt{\gamma(\Sigma\nu_i + p\Sigma\nu_j)}$	dE	Δ	$(1 - f_0)_{\text{beob.}}$	$(1 - f_0)_{\text{berech.}}$	Diff.
0,00825	0,2225	145,37	0°,07860	0,144	0,144	—
0,00686	0,2029	122,83	0 ,06641	0,130	0,132	− 0,002
0,00490	0,1715	88,77	0 ,04799	0,120	0,115	+ 0,005
0,00264	0,1259	49,47	0 ,02675	0,090	0,088	+ 0,002
0,00194	0,1073	36,75	0 ,01987	0,070	0,076	− 0,006
0,00090	0,0735	17,43	0 ,00942	0,060	0,053	+ 0,007

Digitized by Google

Tabelle VII.

$KNO_3 + Ca(NO_3)_2$ $(p = 1)$ $a = 1{,}90 \cdot 10^{-8}$ cm.

γ	$\sqrt{\gamma(\Sigma\nu_i + p\Sigma\nu_j)}$	dE	Δ	$(1-f_0)$beob.	$(1-f_0)$berech.	Diff.
0,01180	0,2429	180,33	0°,09750	0,109	0,109	—
0,01018	0,2256	157,32	0 ,08506	0,099	0,102	− 0,003
0,00754	0,1942	117,65	0 ,06361	0,090	0,090	0,000
0,00528	0,1625	83,30	0 ,04504	0,080	0,077	+ 0,003
0,00300	0,1225	48,62	0 ,02629	0,055	0,060	− 0,005
0,00106	0,0728	17,65	0 ,00954	0,030	0,038	− 0,008

Tabelle VIII.

$MgSO_4 + Ca(NO_3)_2$ $(p = 1)$ $a = 2{,}10 \cdot 10^{-8}$ cm.

γ	$\sqrt{\gamma(\Sigma\nu_i + p\Sigma\nu_j)}$	dE	Δ	$(1-f_0)$beob.	$(1-f_0)$berech.	Diff.
0,00812	0,2015	111,15	0°,06009	0,202	0,202	—
0,00724	0,1903	99,93	0 ,05403	0,195	0,193	+ 0,002
0,00340	0,1304	50,13	0 ,02710	0,141	0,140	+ 0,001
0,00306	0,1237	45,67	0 ,02469	0,130	0,134	− 0,004
0,00217	0,1042	32,75	0 ,01771	0,120	0,116	+ 0,004
0,00097	0,0696	15,10	0 ,00816	0,093	0,081	+ 0,012

Tabelle IX.

$MgSO_4 + KNO_3$ $(p = 1)$ $a = 2{,}61 \cdot 10^{-8}$ cm.

γ	$\sqrt{\gamma(\Sigma\nu_i + p\Sigma\nu_j)}$	dE	Δ	$(1-f_0)$beob.	$(1-f_0)$berech.	Diff.
0,01190	0,2182	134,72	0°,07284	0,175	0,175	—
0,00965	0,1965	111,21	0 ,06013	0,160	0,162	− 0,002
0,00775	0,1761	90,40	0 ,04888	0,150	0,149	+ 0,001
0,00563	0,1501	67,60	0 ,03655	0,125	0,130	− 0,005
0,00370	0,1217	45,17	0 ,02442	0,110	0,109	+ 0,001
0,00324	0,1138	39,80	0 ,02152	0,105	0,103	+ 0,002
0,00098	0,0626	12.50	0 ,00676	0,070	0,061	+ 0,009

Tabelle X.

$K_2SO_4 + KNO_3$ $(p = 1)$ $a = 1{,}80 \cdot 10^{-8}$ cm.

γ	$\sqrt{\gamma(\Sigma\nu_i + p\Sigma\nu_j)}$	dE	Δ	$(1-f_0)$beob.	$(1-f_0)$berech.	Diff.
0,01104	0,2350	169,47	0°,09163	0,105	0,105	—
0,00804	0,2005	125,50	0 ,06785	0,090	0,093	− 0,003
0,00660	0,1817	103,60	0 ,05601	0,085	0,086	− 0,001
0,00346	0,1315	55,17	0 ,02983	0,070	0,065	+ 0,005
0,00238	0,1091	38,85	0 ,02100	0,048	0,055	− 0,007
0,00110	0,0742	18,02	0 ,00974	0,045	0,038	+ 0,007

Tabelle XI.

$K_2SO_4 + KNO_3$ $(p = 1/4)$ $a = 1{,}62 \cdot 10^{-8}$ cm.

γ	$\sqrt{\gamma(\Sigma\nu_i + p\Sigma\nu_j)}$	dE	Δ	$(1-f_0)$beob.	$(1-f_0)$berech.	Diff.
0,01092	0,1955	116,20	0°,06283	0,114	0,114	—
0,00715	0,1583	77,70	0 ,04201	0,095	0,096	− 0,001
0,00502	0,1326	55,17	0 ,02983	0,085	0,082	+ 0,003
0,00312	0,1046	35,13	0 ,01899	0,063	0,066	− 0,003
0,00116	0,0638	13,23	0 ,00715	0,050	0,042	+ 0,008

Digitized by Google

Tabelle XII.

$K_2SO_4 + KNO_3$ $(p = 1/2)$ $a = 1{,}70 \cdot 10^{-8}$ cm.

γ	$\sqrt{\gamma(\Sigma\nu_i + p\Sigma\nu_j)}$	dE	Δ	$(1-f_0)$beob.	$(1-f_0)$berech.	Diff.
0,01154	0,2148	140,47	0^0,07595	0,113	0,113	—
0,00685	0,1656	85,57	0 ,04626	0,090	0,091	− 0,001
0,00530	0,1456	66,58	0 ,03600	0,085	0,081	+ 0,004
0,00350	0,1184	45,07	0 ,02437	0,062	0,067	− 0,005
0,00125	0,0708	16,30	0 ,00881	0,051	0,042	+ 0,009

Tabelle XIII.

$K_2SO_4 + KNO_3$ $(p = 2)$ $a = 2{,}16 \cdot 10^{-8}$ cm.

γ	$\sqrt{\gamma(\Sigma\nu_i + p\Sigma\nu_j)}$	dE	Δ	$(1-f_0)$beob.	$(1-f_0)$berech.	Diff.
0,01040	0,2699	225,03	0^0,12167	0,099	0,099	—
0,00735	0,2267	161,53	0 ,08733	0,085	0,086	− 0,001
0,00602	0,2053	133,60	0 ,07223	0,076	0,079	− 0,003
0,00320	0,1497	71,85	0 ,03885	0,065	0,060	+ 0,005
0,00120	0,0915	27,52	0 ,01488	0,045	0,039	+ 0,006

Tabelle XIV.

$K_2SO_4 + KNO_3$ $(p = 4)$ $a = 2{,}57 \cdot 10^{-8}$ cm.

γ	$\sqrt{\gamma(\Sigma\nu_i + p\Sigma\nu_j)}$	dE	Δ	$(1-f_0)$beob.	$(1-f_0)$berech.	Diff.
0,01120	0,3509	380,87	0^0,20595	0,099	0,099	—
0,00845	0,3048	290,13	0 ,15690	0,090	0,089	+ 0,001
0,00586	0,2540	203,00	0 ,10976	0,082	0,078	+ 0,004
0,00424	0,2159	149,73	0 ,08096	0,064	0,068	− 0,004
0,00136	0,1224	48,77	0 ,02637	0,050	0,042	+ 0,008

Diskussion der Meßresultate.

§ 10. In Fig. 2, 3 und 4 sind die experimentell bestimmten Werte von $1 - f_0$ in ihrer Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Ionenkonzentration $\sqrt{\gamma(\Sigma\nu_i + p\Sigma\nu_j)}$ eingetragen. Die Kurven (in Fig. 2 und 3) zeigen die nach der Theorie berechneten Werte, und die Geraden das Grenzgesetz für große Verdünnung.

In Fig. 2 und 3 sind die Resultate für das Mischungsverhältnis $p = 1$ dargestellt, und Fig. 4 zeigt die Resultate für Gemische von K_2SO_4 und KNO_3 im Mischungsverhältnisse $p = 1/4$, $1/2$, 1, 2 und 4.

Aus der graphischen Darstellung geht hervor,

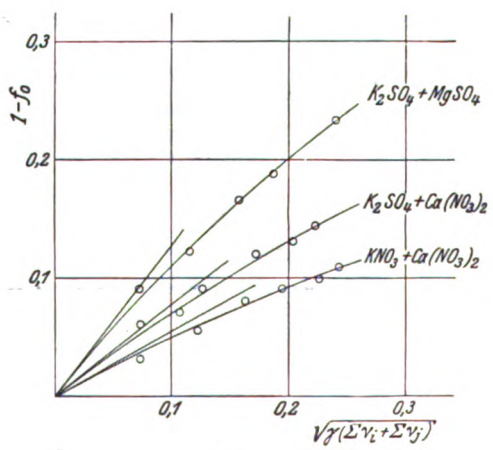


Fig. 2.

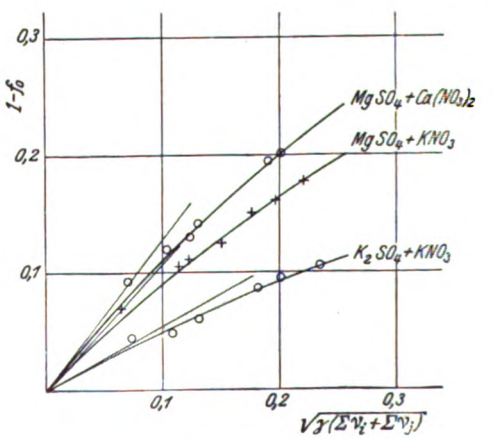


Fig. 3.

Digitized by Google

daß die berechneten Kurven sich den Beobachtungen anpassen. Eine Tendenz, die Gerade für äußerste Verdünnung zu schneiden, zeigen die experimentellen Kurven, wie auch von anderen Forschern für mehrwertige Salze gefunden.

Die Bestimmung des Ionendurchmessers ist recht unsicher, und dieser spielt eine sehr kleine

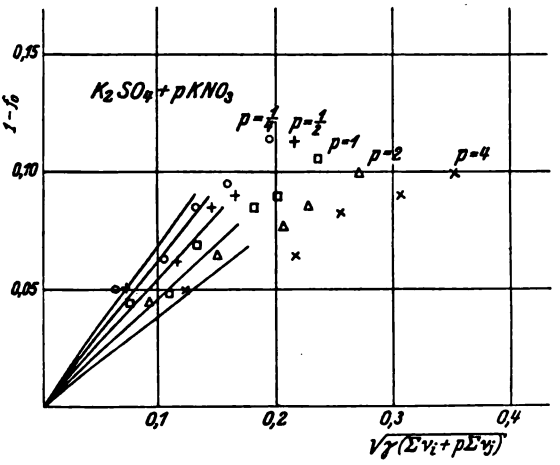


Fig. 4.

Rolle für den Wert der Funktion σ. Die Werte von a geben nur die Größenordnung und dürfen nicht als wirkliche Werte der Durchmesser betrachtet werden.

Zusammenfassung.

§ 11. 1. Die Theorie der starken Elektrolyte von Debye wurde verwandt um den osmotischen Koeffizienten für Gemische zweier Salze zu entwickeln, welcher sich auf die Abweichungen der Gefrierpunktserniedrigung vom klassischen Werte bezieht.

2. Es wurden Gefrierpunktserniedrigungen von zehn wässerigen Lösungen bei kleinen Konzentrationen gemessen, um den experimentell bestimmten und den nach der Theorie berechneten osmotischen Koeffizienten in der Abhängigkeit von der Ionenkonzentration zu vergleichen.

3. Die Meßresultate stehen, wenn man verdünnte Lösungen in Betracht zieht, mit der Theorie im Einklang.

Der experimentelle Teil wurde während des Jahres 1927 im Physikalischen Institut A der Universität in Oslo ausgeführt.

Für das hilfreiche Interesse, welches Herr Prof. S. Saeland und Herr Dr. O. E. Frivold dieser Arbeit erwiesen haben, möchte ich ihnen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Oslo, Physikalisches Institut A, 28. Febr. 1929.

(Eingegangen 18. März 1929.)

Tellur-Thermoelemente.

Von B. Lange und W. Heller.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie und dem Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin-Dahlem.)

Da die Thermokraft der meisten Metalle verhältnismäßig gering ist, lassen sich genauere thermoelektrische Temperaturmessungen nur unter Benutzung von Spiegelgalvanometern ausführen. Deren Anwendung ist jedoch in vielen Fällen wegen ihres größeren Platzbedarfs und insbesondere in Anbetracht ihrer Empfindlichkeit gegen Erschütterungen ausgeschlossen. Die besten der gebräuchlichen Zeigergalvanometer besitzen eine Spannungsempfindlichkeit von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ Volt. Bei einer thermoelektrischen Temperaturmessung mit Hilfe des viel angewandten Kupferkonstantanthermoelements, das bekanntlich eine elektromotorische Kraft von 40 Mikrovolt besitzt, läßt sich — bei Verwendung von zwei Lötstellen — mit derartigen Meßinstrumenten jedoch nur eine Genauigkeit von etwa 1^0 erreichen. Es fehlte nicht an Versuchen mit Hilfe von Antimon, Wismut, Tellur und andern Stoffen, die sich durch bedeutend höhere Thermokräfte auszeichnen, brauchbare Elemente herzustellen. Jedoch führten diese Versuche nicht zu dem gewünschten Erfolg. Entweder erwiesen sich die Elemente in ihrer Thermokraft als veränderlich, oder man mußte ihnen eine in der Laboratoriumspraxis unbequeme Form geben, was insbesondere bei der Verwendung leicht zerbrechlicher Metalle schwer zu umgehen war. Im folgenden sollen Tellur-Thermoelemente von praktisch anwendbarer Ausführung beschrieben werden, die bei geeigneter Herstellung und Verwendung eine genügend konstante Thermospannung von rund $400 \cdot 10^{-6}$ Volt pro Grad besitzen, die demnach bei Benutzung der obenerwähnten Nadelgalvanometer eine Temperaturbestimmung auf $^1/_{10}{}^0$ genau ermöglichen.

Nach den eingehenden thermoelektrischen Untersuchungen von Haken[1]) hat man es bei gewöhnlichem Tellur meist mit einem Gemisch von Tellur-α, einer bei tiefen Temperaturen stabilen Modifikation und Tellur-β, das sich bei höheren Temperaturen (über 354^0) bildet, zu tun. Leitfähigkeitsmessungen verschiedener Autoren[2]), insbesondere die von Cohen und Kröner[3]), machten das Bestehen eines „dynamischen Gleich-

1) W. Haken, Ann. d. Phys. **32**, 291, 1910.
2) Matthiesen und Bose, Pogg. Ann. **115**, 253, 1862; F. Exner, Pogg. Ann. **158**, 625, 1876. B. Beckman, Ann. d. Phys. **46**, 931, 1915.
3) E. Cohen u. I. F. Kröner, Zeitschr. f. phys. Chem. **82**, 587, 1913.

Digitized by Google

gewichtes" mit starker Abnahme der Umwandlungsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur wahrscheinlich. Haken fand beim Abschrecken geschmolzenen Tellurs Thermokräfte bis zu $530 \cdot 10^{-6}$ Volt (Tellur-β wiegt vor), während langsamere Abkühlung erheblich geringere Werte ergab (Tellur-α), in einem Fall nur 152 Mikrovolt pro Grad. Bei den im folgenden beschriebenen Tellur-Thermoelementen wurde das geschmolzene Metall rasch abgekühlt, um im Kristallgemisch vorwiegend Te-β mit seiner hohen Thermokraft zu erhalten. Ein plötzliches Abschrecken wurde jedoch vermieden, um aus weiter unten zu erörternden Gründen nicht zu hohe Thermokräfte zu erhalten.

1. Verlauf der Thermokraft *Te-Cu* bei höheren Temperaturen.

Es war bisher noch nichts über den Verlauf der Thermokraft von Tellur innerhalb eines großen Temperaturbereichs, insbesondere über den bei höheren Temperaturen, bekannt. Da eine praktische Verwertbarkeit aber einen konstanten, möglichst linearen Anstieg der Thermospannung mit der Temperatur voraussetzt, wurde diese bis nahe zum Schmelzpunkt des Tellurs (452°) verfolgt. Die Messungen wurden mit der in Fig. 1

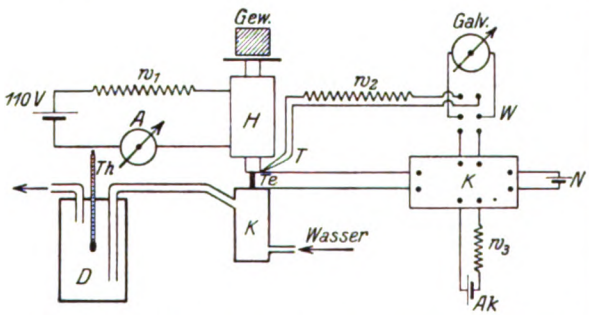


Fig. 1. Anordnung für die Bestimmung der Thermokraft von Tellur.

schematisch dargestellten Anordnung an einem Tellurstab von 5 mm Durchmesser und 3 cm Länge, wie er von der Firma Merck bezogen wurde, ausgeführt.

Der Tellurstab befand sich zwischen zwei Kupferzylindern, von denen der eine von dem elektrischen Heizkörper H umgeben war. Der zweite, hohle Zylinder K wurde von temperaturkonstantem Wasser durchflossen, dessen Temperatur im Durchflußgefäß D an dem Thermometer Th abzulesen war. Die Temperatur des oberen Kupferzylinders wurde thermoelektrisch mit einem Konstantan-Silberelement gemessen, das dicht neben dem Tellur-Kupferkontakt durch eine Schraube an den Zylinder angepreßt war. Zur Vermeidung von Übergangswiderständen wurde der obere Kupferzylinder durch das Gewicht *Gew* an den Tellurstab angedrückt. Für die Messungen wurde durch den Widerstand w_1 der Heizstrom, dessen Stärke am Amperemeter A abgelesen werden konnte, eingestellt, und die Thermospannung Tellur-Kupfer mit einem Wolffschen Kompensator K und Spiegelgalvanometer *Galv* bestimmt. Nach sofortigem Umschalten mit der Wippe W erfolgte die Messung der Temperatur an der oberen Kontaktstelle mit Hilfe des obenerwähnten Konstantan-Ag-Elementes und des Galvanometers, unter Vorschalten des Widerstandes w_2. Unmittelbar vor der Messung wurde die Spannung des Akkumulators Ak durch den Vor-

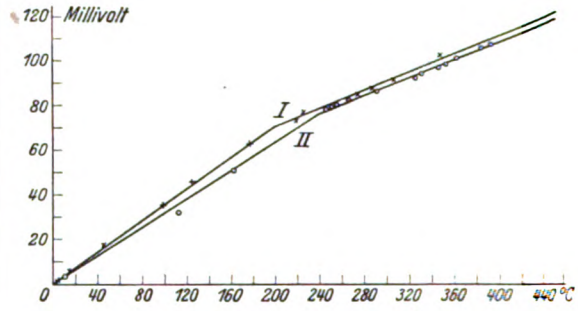


Fig. 2.

widerstand w_3 so gegen ein Weston-Normalelement abgeglichen, daß jeder Kurbelkontakt einer ganzen Einheit der betreffenden Dezimale entsprach. Bei 18° war also das Normalelement bei der Kurbelstellung 10183 gerade kompensiert.

Wie aus Tab. I und Fig. 2 hervorgeht, steigt die Thermokraft bis nahe zum Schmelzpunkt in einfacher, nahezu linearer Weise (bis etwa 200°) an. Die mittlere Thermokraft von etwa 340 Mikro-

Tabelle I.

Thermokraft *Te-Cu*; 0°—400° Celsius.

1. Messung.		2. Messung.	
$t_2 - t_1$	$v \cdot 10^{-3}$	$t_2 - t_1$	$v \cdot 10^{-3}$
10,1	3,15	4,1	1,37
112	32,10	15,5	6,12
162	51,04	45,2	17,59
246	77,90	98	34,89
251	78,99	124	45,69
255	79,87	225	76,52
266	81,79	287	86,94
291	85,79	347	101,89
273	82,37		
325	91,98	306	91,21
331	94,00	274	84,60
346	96,53	219	72,76
352	97,89	177	62,46
362	100,99		40,26
384	105,35		19,06
393	106,99		

volt pro Grad entspricht einer ziemlich gleichmäßigen Mischung der beiden erwähnten Modifikationen. Der Knickpunkt der Kurve I bei etwa 200°, seine Verschiebung nach höheren Temperaturen bei Kurve II und die gleichzeitig damit verbundene Abnahme der Thermokraft — Kurve II stellt die

Digitized by Google

Wiederholung der ersten Messung an dem gleichen Tellurstück dar — sind möglicherweise einer teilweisen Umwandlung von Te-β in Te-α infolge erhöhter Umwandlungsgeschwindigkeit in dem nahe der oberen Kontaktstelle wärmeren Tellurstabe zuzuschreiben.

2. Herstellung der Thermoelemente.

Zur Herstellung der in den Thermoelementen verwandten dünnen Tellurstäbe benutzten wir die

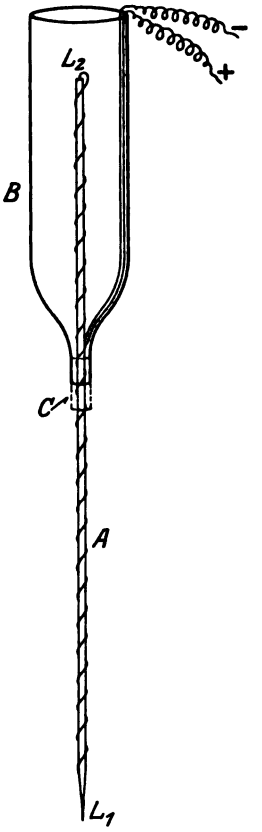


Fig. 3. Tellur-Platin-Thermoelement I. A: Tellurstab. B: Glasbehälter für Eiswasser-Mischung. C: Gummiabdichtung. L_1 und L_2: Lötstellen.

bereits von Haken angegebene[1]), nicht wesentlich abgeänderte Methode, das geschmolzene Tellur mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe in dünne Glasröhren einzusaugen. Statt Wasserstoff benutzten wir zur Oxydationsverhütung der Schmelze den im Gebrauch angenehmeren Stickstoff. Zur Erzielung einer hohen Thermokraft wurde die Schmelze in kalte Glasröhren von (nicht allzu) geringem Querschnitt hochgesaugt. Die Glaswandung ergab nicht nur eine genügende Festigkeit für das spröde Tellur, sondern sie war gleichzeitig eine ausgezeichnete Isolation. Anfänglich benutzten wir Quarzkapillaren, gingen aber bald zu solchen aus Jenaer Glas über, die nur in seltenen Fällen zersprangen. Wahrscheinlich infolge des erheblichen Druckes, unter dem das erstarrte Tellur in den Glasröhren steht, — der Ausdehnungskoeffizient erstarrenden Tellurs ist nach Töpler 0,0123 ccm pro Gramm — erwiesen sich die Thermoelemente aus derart hergestellten Tellurstäben selbst gegen stärkere Erschütterungen unempfindlich, wie gelegentlich am Gleichbleiben der Thermokraft festgestellt werden konnte.

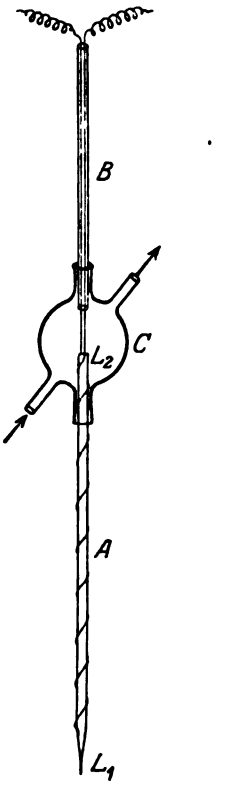


Fig. 4. Tellur-Platin-Thermoelement II. A. Tellurstab. B: Glasröhre mit Ableitungsdrähten. C: Wassergefäß. L_1 und L_2: Lötstellen.

Von den verschiedenen erhaltenen Tellurstäben wurden für Thermoelemente die folgenden beiden verwendet:

I. Thermokraft rund $400 \cdot 10^{-6}$ Volt; w_i 52 Ohm.
Dicke des Tellurstabes 2 mm; Länge 22 cm;
II. Thermokraft rund $400 \cdot 10^{-6}$ Volt; w_i 29,4 Ohm.
Dicke des Tellurstabes 2 mm; Länge 16 cm.

Zur Herstellung der Elemente wurde ein dünner, glühender Platindraht, etwa $^1/_2$ mm tief in die Kapillare, in der das Tellur durch vorsichtiges Erhitzen zum Schmelzen gebracht worden war, eingesteckt. Bei genügender Sorgfalt läßt sich derart ein mechanisch (Reißfestigkeit) und elektrisch einwandfreier Kontakt herstellen.

1) loc. cit. S. 299.

Digitized by Google

In Fig. 3 ist das eine der von uns benutzten Elementmodelle abgebildet.

Der Platindraht der unteren Lötstelle L_1 wurde in Windungen an dem Tellurstabe A hochgeführt und mit dem Draht der zweiten Lötstelle L_2, wie aus der Fig. ersichtlich, vom Element abgeführt. Das obere Drittel des Stabes steckte in einem Glasbehälter B, der durch einen Gummischlauch C gedichtet war. Beide Kontaktstellen L_1 und L_2 wurden durch einen Schellacküberzug geschützt. Für die Messung wurde der Glasbehälter B mit einer Mischung von Wasser und Pulvereis gefüllt und so die obere Lötstelle L_1 auf Null Grad gehalten, während die untere Kontaktstelle L_2 der zu messenden Temperatur ausgesetzt wurde.

Fig. 4 zeigt das andere Modell, bei dem die obere Lötstelle des Tellurstabes in einen geschlossenen kleinen Kühler hineinragte, der oben und unten mit Picein befestigt und abgedichtet war. Durch den Kühler wurde zur Messung temperaturkonstantes Wasser geleitet. Obgleich die Einwirkung des Lichtes auf die elektrischen Verhältnisse bei Tellur viel geringer ist als bei Selen, empfiehlt es sich doch, den Tellurstab mit einer dünnen, schwarzen Piceinschicht (Eintauchen in ein mit heißem Picein gefülltes Reagenzglas) zu überziehen. (Vgl. z. B. die Angaben von Weidert[1]) und R. M. Holmes[2]) bezüglich des Lichteinflusses auf Widerstand und Thermokraft bei Selen.)

3. Verlauf der Thermokraft unter 50°.

Zunächst wurden Messungen unter Verwendung eines gewöhnlichen Zeigergalvanometers mit einer Spannungsempfindlichkeit von

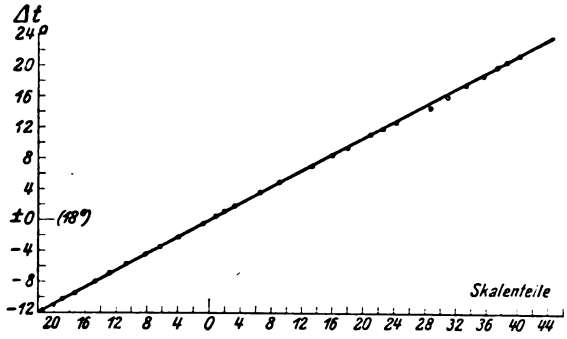


Fig. 5.

$1 \cdot 10^{-4}$ Volt und einem inneren Widerstand von 100 Ohm ausgeführt. Die benutzte Meßanordnung entsprach der von Henning[3]) angegebenen Kompensationsmethode.

Im Thermokreis benutzten wir den von Lindeck vorgeschlagenen konstanten Widerstand von 0,01 Ohm, der bei größeren Temperaturdifferenzen durch einen solchen von 0,1 Ohm ersetzt wurde. Der Schiebewiderstand im Akkumulatorenkreis besaß maximal 80 Ohm. Diese Anordnung ergab für einen Temperaturunterschied von 1° einen Ausschlag von 3 Skalenteilen am Nullinstrument. Durch Aufsetzen einer Lupe auf die Skala des Instrumentes wurde die Ablesegenauigkeit vergrößert. Als Milliampèremeter wurde ein Mavometer verwendet.

In Fig. 5 und Tabelle II sind die Thermokräfte angegeben, die wir mit dieser Meßanordnung an einem mit Stab 2 hergestellten Tellur-

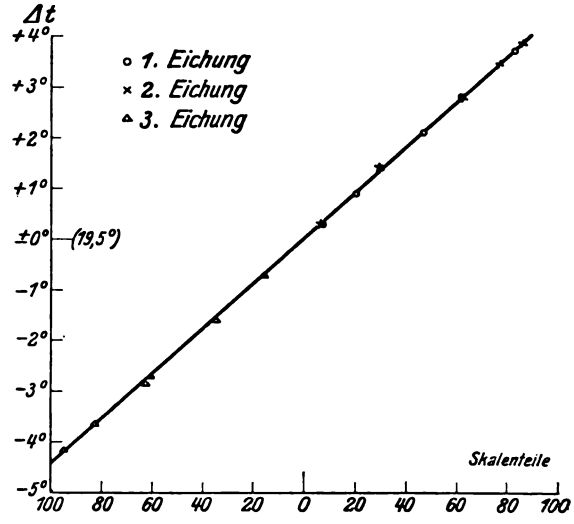


Fig. 6.

platin-Thermoelement zwischen + 7° und + 40° erhielten. Der Verlauf der Thermokraft innerhalb dieses Bereiches war völlig linear.

In Fig. 6 und Tabelle II sind die Ergebnisse dreier Eichungen zwischen 15° und 26°, die zu

Tabelle II.

4 Eichungen eines Tellur-Platin-Thermoelementes zu verschiedenen Zeiten innerhalb von zwei Tagen.

15°—26° und 7°—40°.

Thermokraft: ca. $400 \cdot 10^{-6}$ Volt. w_i: 29,4 Ohm. t_1: 18—19,6 Grad Cels. $w_{\text{Nullinstrument}}$: 100 Ohm. Meßinstrument: Mavometer.

Brückenwiderstand im Thermoelementenkreis: 0,01 Ohm.

1. Eichung		2 Eichung		3. Eichung	
$t_2 - t_1$	Skalenteile	$t_2 - t_1$	Skalenteile	$t_2 - t_1$	Skalenteile
+ 0,3	8,0	+ 0,3	6,2	− 0,7	15,2
0,9	20,4	1,4	29,6	1,6	34,4
1,4	30,2	3,85	86,4	2,7	60,4
2,1	47,2	3,45	76,8	2,85	62,4
2,8	62,0	2,80	62,8	3,65	82,6
3,7	84,0			4,15	95,0
6,1	135				

1) F. Weidert, Ann. d. Phys. **18**, 811, 1905.
2) R. M. Holmes, Phys. Rev. Bd. **25**, 250, 1925.
3) Henning, Temperaturmessungen Vieweg, Braunschweig 1915, S. 114/115.

Digitized by Google

4 Eichung (Brückenwiderstand im Thermokreis 0,1 Ω).

t_2-t_1	Skalenteile	t_2-t_1	Skalenteile	t_2-t_1	Skalenteile
− 11,6	21,4	− 5,75	10,7	+ 9,45	18,0
		4,45	8,2	11,2	21,0
11,0	20,0	3,45	6,3	11,95	22,6
		2,30	4,0	12,75	24,3
10,2	18,9	+ 0,50	0,8	14,7	28,8
		1,15	1,9	16,1	31,0
9,5	17,3	1,80	3,2	17,65	33,4
		3,6	6,5	18,90	35,7
8,0	14,7	4,95	9,0	20,0	37,4
		7,1	13,3	20,7	38,7
6,9	12,9	8,5	16,0	21,55	40,3

verschiedenen Zeiten innerhalb von 2 Tagen ausgeführt wurden, zusammengestellt. Wie aus ihnen hervorgeht, erweisen sich die Thermokräfte innerhalb dieser Zeit und dieses Bereichs als reproduzierbar, da die geringen Abweichungen innerhalb der Meßgenauigkeit (Nullinstrument) lagen.

4. Untersuchungen über die Konstanz der Thermokraft bei größeren Temperaturdifferenzen.

Haken stellte fest, daß die Änderung der Thermokraft eine ganz außerordentliche ist, wenn ein Tellurthermoelement (abgeschreckt) von über 500 Mikrovolt auf 400° wieder erhitzt und dann langsam abgekühlt wurde.

El. 178	An der Luft	Thermokraft V. 10^{-6} Volt:	
	schnell erkaltet	vor Erw. 530°	nach Erw. auf 400° 168°

Dieser unter vielen anderen Beispielen[1]) gebrachte Fall zeigt deutlich, daß eine Verwendbarkeit von Tellur-Thermoelementen bei sehr hohen Temperaturen völlig aussichtslos ist. Die gleiche Inkonstanz zeigte sich, in allerdings weit geringerem Ausmaß — auch Haken[2]) beobachtete, daß eine Erwärmung, die 351° nicht überstieg, nur bedeutend geringere Veränderungen der Thermokräfte zeitigte — an dem nur lokal stark erhitzten Tellur, wie aus Fig. 1 hervorgeht. (Kurve I und II verlaufen verschieden.)

Der weitere Befund Hakens[2]), daß ein Tellurthermoelement von geringer elektromotorischer Kraft sich weniger stark verändert,

El. 191 a	Im Tiegel	Thermokraft V. 10^{-6} Volt:	
	langsam erkaltet	vor Erw. 185	nach Erw. auf 400° 158

ließ es ratsam erscheinen, selbst bei tieferen Temperaturen keine Elemente mit allzu hoher Thermokraft (über 400 Mikrovolt) zu verwenden.

Es wurde ein Tellurplatin-Thermoelement, das eine Thermokraft von etwa 400 Mikrovolt besaß (Stab I), unter anderem im folgenden darauf geprüft, ob bei einer Erwärmung bis höchstens 100° sich noch reproduzierbare Werte ergeben und wie groß der Temperaturbereich überhaupt ist, innerhalb dessen ein solches Element in seiner Spannung ebenso konstant bleibt, wie es für geringe Temperaturdifferenzen bereits gefunden wurde (Fig. 5 und 6).

Für die Untersuchung befand sich das Tellurplatin-Thermoelement mit seiner unteren Kontaktstelle in einer Thermosflasche, die mit Wasser von etwa 14° gefüllt wurde. Die obere Lötstelle (im Glasbehälter) wurde auf genau 0° gehalten. Sobald die Temperatur in der Thermosflasche 15° erreicht hatte, wurde mit dem Wolffschen Kompensator unter Anwendung eines Spiegelgalvanometers die Thermospannung bestimmt und diese Messung im Verlauf einiger Wochen öfters wiederholt. Wie aus den in Tab. III zusammengestellten Ergebnissen hervorgeht, erreichte die Thermokraft bereits nach einem Tage einen konstanten Wert, der sich auch bei

Tabelle III. Tellur-Platin-Thermoelement.

w_i: 52 Ohm. Thermokraft: ca. $398 \cdot 10^{-6}$ Volt.

Zeit nach der ersten Messung	Vorbehandlung	t_1	t_2	$V \cdot 10^{-3}$	Thermokraft pro Grad ($V \cdot 10^{-6}$)
—	bei Zimmertemper. aufbewahrt	0,00	15,00	5,95	396,7
1 Tag	,,	0,00	15,00	5,96	397,3
40 Tage	,,	0,00	15,00	5,96	397,3
43 ,,	3 Tage auf 70°—90° erwärmt	0,00	15,00	5,97	398,0
,,	,,	0,00	45,8	18,61	
,,	,,	0,00	90,0	37,25	
44 ,,	12 Stunden bei − 70° bis − 90° gehalten	0,00	15,00	5,97	398,0

1) loc. cit. S. 307.
2) loc. cit. Tab. II b, S. 308.

Digitized by Google

Tabelle IV. Tellur-Kupfer-Thermoelement.

w_i: 52 Ohm. Thermokraft: ca. $407 \cdot 10^{-6}$ Volt. t_1: 0,00°

Zeit nach der 1. Messung	Vorbehandlung	Thermospannungen in Millivolt bei 92,4°	91,6°	91,2°	91,0°	90,6°
—	bei Zimmert. aufbewahrt	37,34	37,00	36,85	36,77	36,63
4 Stunden	,,	37,47	37,15	37,00	36,92	36,76
48 ,,	,,	37,50	37,20	37,03	36,96	36,81
168 ,,	,,	37,53	37,21	37,05	36,97	36,80
216 ,,	48 Stdn. bei + 5°	37,65	37,27	37,10	37,00	36,85
240 ,,	24 ,, bei 0°	37,50	37,23	37,05	36,97	36,80
264 ,,	3 ,, bei − 80°	38,50		37,62	37,48	37,17
264½ ,,	½ ,, bei + 20°		37,30	37,12	37,03	36,85
288 ,,	15 ,, bei − 80°	37,69	37,49	37,40	37,32	37,16

mehrtägigem Erhitzen auf 90° und beim Abkühlen auf −80° kaum merklich änderte. Zur Ausführung dieser Messungen wurde die Thermosflasche, in der sich die Lötstelle L_1 befand, mit Wasser von 90° bzw. mit der Kältemischung gefüllt, bzw. neugefüllt und so das Thermoelement während der in der Tabelle angegebenen Zeit der betreffenden Temperatur ausgesetzt. Hierauf wurde in die Thermosflasche wieder Wasser von 15° eingefüllt und die Thermokraft bestimmt.

Aus den Messungen geht hervor, daß bei Zimmertemperatur die Thermokraft absolut konstant blieb und innerhalb des angegebenen Temperaturbereichs sich auch nur unwesentlich veränderte.

Nicht so günstig waren die Ergebnisse bei einem Tellur-Kupfer-Thermoelement, zu dem der gleiche Tellurstab (I), der in dem eben erwähnten Tellurplatin-Thermoelement benutzt war, verwendet wurde. Wie aus Tabelle IV hervorgeht, machen sich insbesondere bei tiefen Temperaturen Änderungen in der Thermokraft bemerkbar, was zweifellos auf eine schlechtere Kontaktfähigkeit des Kupfers bzw. eine Kontaktverschlechterung infolge zunehmender Oxydation zurückzuführen ist.

Auf Grund der verschiedenen Messungen ergibt sich, daß ein Tellurplatin-Thermoelement besonders bei niederen Temperaturen zur Messung kleiner Temperaturdifferenzen von etwa 0,01° herangezogen werden kann, wobei vor allem eine Verwendungsmöglichkeit für die weniger empfindlichen Zeigergalvanometer willkommen ist. Besonders aus letzterem Grunde und weiterhin wegen der bequem zu handhabenden, stabilen Form dürften derartige Thermoelemente auch für biologische Untersuchungen geeignet sein. Innerhalb des aus Tab. IV ersichtlichen größeren Temperaturbereiches von − 70° bis + 90° lassen sich weiterhin noch sehr genaue Temperaturbestimmungen mit Hilfe des Elements ausführen.

5. Widerstandsänderung von Tellur mit der Temperatur.

Verschiedentlich wurde im Laufe der Untersuchungen beobachtet, in wie regelmäßiger Weise sich der Widerstand von Tellurstäben in der Nähe der Zimmertemperatur ändert. Insbesondere konnte dies für dünne Tellurkapillaren festgestellt werden. Zu deren Herstellung wurden die Glaskapillaren, deren lichte Weite großenteils weit weniger als 1 mm betrug, vor dem Einsaugen des Tellurs etwas angewärmt, um eine genügende Steighöhe der Schmelze zu erhalten. Solche Kapillaren besaßen bei einer Länge von 5—10 cm Widerstände von 1000 Ohm (Te-β) und darüber. In die Enden der mit Picein gegen Lichteinfluß — der die Leitfähigkeit des Tellurs etwas vergrößert ((Adams[1]) (dagegen Werner Siemens[2])) —

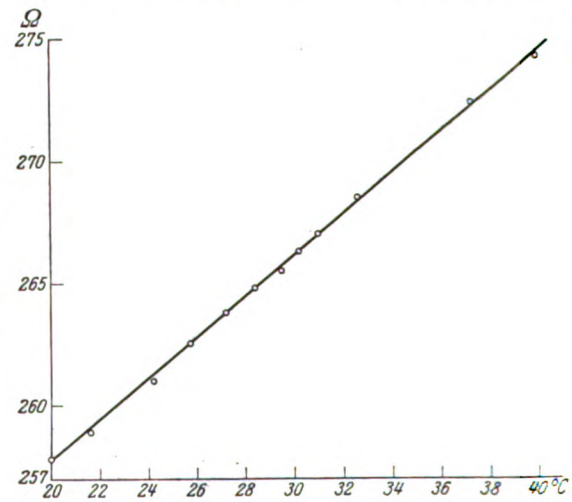


Fig. 7.

geschützten Tellurkapillaren wurden feine Konstantandrähte eingeschmolzen. Die Widerstandsmessungen wurden mit einer einfachen Wheatstoneschen Brückenanordnung vorgenommen, wobei auf die Vermeidung hier besonders störender Thermokräfte sehr geachtet werden mußte.

1) Adams, Proc. of the Roy. Soc. **23**, 535, 1875; Pogg. Ann. **159**, 629, 1876.
2) W. Siemens, Pogg. Ann. **159**, 117, 1876.

Digitized by Google

In Tab. V und Fig. 7 sind die an einer kurzen Kapillare von 0,75 mm Durchmesser und 257,8 Ohm innerem Widerstand (20°) gemessenen Werte wiedergegeben. Die Messungen ergeben zwischen 20° und 40° bemerkenswert konstante Werte für den Temperaturkoeffizienten, für den sich ein mittlerer Wert von 0,00325 (für die spezielle Kapillare) errechnet ($Pt = 0{,}00392$). Ein Grad Temperaturänderung bewirkte daher eine Widerstandsänderung von nahezu 1 Ohm, während die Abweichung von dem mittleren Tem-

Tabelle V.

Widerstandsänderung einer *Te*-Kapillare zwischen 20° und 40°

Temperatur	Widerstand (in Ω)	T-Koeffizient ($w_0 = w_{20°}$)
20,0	257,8	—
21,6	258,9	0,0031
24,2	261,0	0,0031
27,2	263,8	0,0032
25,7	262,5	0,0031
28,4	264,8	0,0032
29,5	265,5	0,0031
30,2	266,3	0,0032
31,0	267,0	0,0032
32,6	268,5	0,0033
37,3	272,4	0,0032
40,0	274,3	0,0032

peraturkoeffizienten nur eine Unstetigkeit von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ Ohm ergab. Eine Anwendbarkeit des Tellur zu einem Widerstandsthermometer — für einen engen Temperaturbereich und bei Benutzung von Stromstärken innerhalb weniger Milliampère — erscheint hiernach durchaus möglich. Der in dem stromdurchflossenen Tellur auftretende Extrastrom, wahrscheinlich ähnlicher Natur wie der von Collet[1]) beobachtete, vermochte, wie aus der Tabelle ersichtlich, die Genauigkeit der Messungen nicht zu beeinträchtigen. Was die Konstanz eines solchen Widerstandsthermometers aus Tellur betrifft, so sind die Versuche in dieser Richtung noch nicht abgeschlossen.

Zusammenfassung.

1. Es wurden Tellurplatin-Thermoelemente konstruiert, die bei praktisch bequem anwendbarer Form innerhalb von $-75°$ bis $+90°$ sehr genaue Temperaturmessungen ermöglichen. Die Thermokraft erwies sich innerhalb dieses Bereichs als praktisch vollkommen konstant. Die hohe Thermokraft der Elemente gestattete die Benutzung weniger empfindlicher Zeigergalvanometer als Nullinstrument.

2. Es wurde festgestellt, daß die Thermokraft von Tellur bis 400° weitgehend, von 0° bis 40° vollkommen linear ansteigt.

3. Für das in Kapillaren verwandte Tellur konnte zwischen 20° und 40° ein Temperaturkoeffizient von 0,00325 festgestellt werden, der infolge seiner hohen Konstanz in diesem Bereich die Verwendbarkeit von Tellur als Widerstandsthermometer für einen kleineren Temperaturintervall nahelegte.

Nachbemerkung.

Wie wir aus der letzten Nummer[1]) der Physikalischen Zeitschrift ersehen, haben gleichzeitig mit unseren Versuchen Lewitsky und Lukomsky ein Tellur-Wismut-Thermoelement ausgearbeitet. Es wäre zweifellos sehr interessant, über das von den Verfasserinnen insbesondere für Strahlungsmessungen vorgeschlagene Thermoelement im Vergleich zu unseren Messungen weiteres hinsichtlich des Verlaufs der Thermokraft mit der Temperatur und deren Konstanz über längere Zeit hin zu erfahren.

1) Lewitsky und Lukomsky, Phys. Zeitschr. **30**, 203, 1929.

(Eingegangen 29. April 1929.)

1) Collet, Compt. rend. **156**, 944, 1913.

Die Pseudo-Komponenten des Wasserstoffes.

Von A. Smits.

Die gleichzeitig erschienenen Mitteilungen von Bonhoeffer und Harteck und von Eucken in „Die Naturwissenschaften" 17, 15. März 1929, S. 182, veranlassen mich folgendes zu bemerken.

Die Theorie der Allotropie, welche 1910 aufgestellt wurde[1]) beruht auf der Annahme, daß jede Phase eines sogenannten einfachen Stoffes verschiedene Molekülarten (Pseudokomponenten) enthält, welche im festen Zustand Mischkristalle bilden. — Sind diese Molekülarten miteinander in innerem Gleichgewicht, so verhält sich der Stoff unär, d. h. wie ein System einer Komponente.

Später wurde darauf hingewiesen, daß die Verschiedenheit zwischen den verschiedenen Mole-

1) Siehe „Die Theorie der Allotropie" und ebenfalls die etwas später erschienene englische und französische Ausgabe, und für die neuere Literatur „Allotropie und inneres Gleichgewicht", Zeitschr. f. Phys. Chem. **129**, 33, 1927 und „The influence of Intensive Drying on Inner Equilibria III", J. Chem. Soc. 1928, 2399.

Digitized by Google

külarten in vielen Fällen auf eine Verschiedenheit zwischen den Atomen zurückzuführen ist und daß die neueren Anschauungen über Atombau erkennen lassen, daß zwischen den verschiedenen Atomen sehr feine Unterschiede möglich sind, welche z. B. mit einer Änderung der Quantenzahlen der Valenz-Elektronenbahnen zusammenhängen, so daß dieses zu Molekülarten mit viel feineren Unterschieden führt als bei gewöhnlichen Isomeren angenommen wird[1]).

In meinem Laboratorium wurden in verschiedenen Richtungen Versuche angestellt, um diese Theorie zu prüfen, und es wurden schon in verschiedenen Fällen deutliche Bestätigungen gefunden und gezeigt, daß eine sogenannte einfache Substanz sich in der Tat wie ein Gemisch verhalten kann.

Weil das Studium bei sehr tiefen Temperaturen mir viel Aussicht für die Prüfung der Theorie zu versprechen schien, beabsichtigte ich schon 1922 festen und flüssigen Wasserstoff in der Umgebung des Tripelpunktes in dieser Richtung zu studieren. — Obwohl Kamerlingh Onnes mir seine Hilfe bereitwilligst versprach, wurde dieser Plan jedoch wegen Zeitmangels nicht ausgeführt.

Inzwischen kam Heisenberg[2]) auf rein theoretischem Wege zu dem Schluß, daß es zwei Molekülarten des Wasserstoffs gibt, von denen die eine Molekülart eine in den Kernen symmetrische und die andere eine antisymmetrische Eigenfunktion besitzt. Während nämlich die symmetrische nur Rotationsquanten von gerader Laufzahl aufzunehmen vermag, kann die antisymmetrische nur solche von ungerader Laufzahl aufnehmen.

Hier gilt es also Molekülarten mit feinen Unterschieden, deren Existenz im allgemeinen von mir für möglich erachtet wurde.

Daß es sich in der Tat um zwei Molekülarten handelt, welche wie die Theorie der Allotropie aussagt, wie die Pseudokomponenten des Wasserstoffes zu betrachten sind, und die also bei unärem Verhalten des Wasserstoffes miteinander in innerem Gleichgewicht sind, das ist auf experimentellem Wege durch die Versuche von Dennison[3]) über den Abfall der Rotationswärme wahrscheinlich gemacht und jetzt durch die Experimente von Bonhoeffer und Harteck und sehr überzeugend durch die Versuche von Eucken sichergestellt.

1) Ber. d. Mathem.-phys. Klasse der Sächs. Akad. d. Wissenschaften, Leipzig **75**, 58, 1923; Versl. Kon. Akad. v. Wetenschappen, Amsterdam **32**, 349, 1923.
2) Zeitschr. f. Phys. **41**, 239, 1927.
3) Proc. Royal Soc. **115**, 483, 1927.

Wir können jetzt behaupten, daß experimentell nachgewiesen ist, daß Wasserstoff zwei Molekülarten H_{2_α} und H_{2_β} enthält, welche die Pseudokomponenten des Systems Wasserstoff darstellen. Und wenn sich der Wasserstoff unär verhält, hat sich entweder das innere Gleichgewicht

$$\underset{\text{para}}{H_{2_\alpha}} \rightleftarrows \underset{\text{ortho}}{H_{2_\beta}}$$

eingestellt, oder man hat einen Nichtgleichgewichtszustand, welcher nur eine der Pseudokomponenten enthält. In allen anderen Fällen studiert man ein pseudobinäres System. — Ohne Katalysator und bei relativ niedrigem Druck scheint das innere Gleichgewicht sich nur sehr langsam einzustellen. — Ist H_{2_α} die symmetrische (para) und H_{2_β} die antisymmetrische (ortho) Pseudokomponente, dann weisen die Versuche darauf hin, daß das innere Gleichgewicht bei gewöhnlicher Temperatur auf der β-Seite (75 Proz. β), aber bei — 190° ungefähr in der Mitte liegt, was mit dem größeren Energieinhalt von β, der antisymmetrischen Pseudokomponente, in Übereinstimmung ist. — Also $H_{2_\alpha} \rightleftarrows H_{2_\beta} - A$ cal.

Weil β, die symmetrische Pseudokomponente, sich bei Zimmertemperatur und atmosphärem Druck nur sehr langsam umwandelt und flüssiger Wasserstoff nach einem Tag schon eine beträchtliche Anreicherung der α (para) Pseudokomponenten zeigt, scheint die Trocknung, welche eine so tiefe Abkühlung bewirkt, nicht genügend zu sein, um die inneren Umsetzungen zu hemmen.

Ohne besondere Hilfsmittel gelingt es hier also experimentell darzutun, daß die sogenannte einfache Substanz, Wasserstoff, sich wie ein Gemisch verhält, und hier wird es wahrscheinlich gelingen zu realisieren, was ich erst nach intensiver Trocknung für möglich hielt, nämlich eine oder beide Pseudokomponenten für kurze Zeit wenigstens zu isolieren[1]).

Aber jetzt erhebt sich noch eine andere interessante Frage. Wenn Wasserstoff fest wird, muß nach der Theorie der Allotropie eine Mischkristallphase entstehen, in welcher nur bei unärem Verhalten die zwei Molekülarten ebenfalls in innerem Gleichgewicht sind. — Eine schöne Aufgabe ist es jetzt, dieses auch bei Wasserstoff zu prüfen. Es scheint möglich, die reine α-Pseudokomponente, para, zu isolieren, und wenn man diese erstarren läßt, wird man eine feste Phase erhalten, welche von dem gewöhnlichen festen Wasserstoff verschieden ist. Nach Bonhoeffer und Harteck enthält diese feste Phase nämlich 75 Proz. ortho, und beide Phasen werden verschieden sein von dem festen Wasserstoff, welcher sich wirklich ins innere Gleichgewicht gestellt hat.

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **100**, 477, 1922.

Digitized by Google

Interessant ist es nun, diese verschiedenen festen Zustände des Wasserstoffes, derer nur einer stabil ist, röntgenographisch zu untersuchen.

Wie bekannt, haben wir bei der festen asbestartigen Modifikation des Schwefeltrioxyds ähnliche Versuche ausführen wollen. Durch teilweise Verdampfung dieses Stoffes konnten wir feste Phasen von sehr viel niedrigerem Dampfdruck erhalten, weil die flüchtigere Molekülart mehr oder weniger abdestilliert war. Als wir aber die erhaltenen festen Phasen von verschiedenem Dampfdruck mittels Röntgenanalyse näher studieren wollten, stellte sich heraus, daß das innere Gleichgewicht sich unter dem Einfluß der X-Strahlen rasch einstellte, so daß immer dasselbe Röntgenogramm erhalten wurde.

Doch beabsichtigen wir jetzt Röntgenogramme der verschiedenen festen Wasserstoffzustände aufzunehmen, obwohl es ganz unsicher ist, daß uns dieses gelingen wird. Es ist nämlich sehr gut möglich, daß auch hier die Röntgenstrahlen eine rasche Einstellung des inneren Gleichgewichts bewirken.

Ein anderes Problem ist die Feststellung des Typus des Pseudosystems, und dieses wird wahrscheinlich sehr gut möglich sein. — Wir können aber jetzt schon sagen, daß, eben weil dieser einfachste Stoff, welchen wir kennen, aus Pseudokomponenten feinster Unterschiede besteht, der Wasserstoff wohl die schönste Bestätigung der Prinzipien liefert, auf welchen die Theorie der Allotropie beruht.

Ohne Zweifel wird man auch bei anderen sogenannten einfachen Stoffen die Komplexität entdecken und die Pseudokomponenten kennen lernen.

Amsterdam, Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Universität, 27. März 1929.

Eingegangen 29. März 1929.

Schwingspiegel zur Vorführung zusammengesetzter Schwingungen.

Von W. Pupp.

Mit Tafel IX.

Die Zusammensetzung zweier Schwingungsbewegungen zu Lissajouschen Figuren wird häufig mittels schwingender Federn oder Stimmgabeln gezeigt, die zur Wiedergabe auf einen weißen Schirm einen Spalt oder Spiegel tragen. Der Nachteil derartiger Anordnungen pflegt meist darin zu bestehen, daß sie zur Veränderung der Frequenz angehalten werden müssen. Der hier zu beschreibende Schwingungsapparat bietet dagegen die Möglichkeit, eine stetige Frequenzverstimmung um mehrere Oktaven ohne Unterbrechung des Schwingungsvorganges vorzunehmen. Er hat sich zur Vorführung Lissajouscher Figuren in großen Hörsälen bewährt (im hiesigen Institut hatten die Bilder Durchmesser von 3 bis 4 m) und ist auch sonst bei Vorführung oder Untersuchung von Schwingungsvorgängen vielseitig verwendbar. Die Spiegel erlauben eine große Lichtstärke. Beide Schwingspiegel sind unabhängig voneinander zu benutzen und zu regeln. Im Gegensatz zu Stimmgabeln ist die Amplitude beliebig groß zu machen. Im Falle besonderer (von der hier gezeigten Form abweichenden) Konstruktion ist eine Frequenzeichung großer Genauigkeit möglich.

Der grundsätzliche Aufbau des Schwingspiegels wird durch Fig. 1 veranschaulicht. In einem starren Rahmen sind zwei Stahldrähte s_1 s_2 parallel zueinander mit gleicher Spannung ausgespannt. In der Mitte ist auf den Drähten als Schwinger H ein gleicharmiger Hebel befestigt, der den Spiegel trägt. Es handelt sich dabei also um eine Art bifilarer Aufhängung. Die Frequenz der Eigenschwingung läßt sich in einfacher Weise durch Verändern der Drahtspannung einstellen. Der Frequenzbereich des Apparates kann unter anderem durch die Wahl der Drahtstärke und des Trägheitsmomentes des Schwingers dem jeweiligen Bedarf angepaßt werden. Durch einen Elektromagneten E in Verbindung mit einem Kontaktunterbrecher nach Art des Wagnerschen Hammers wird die Schwingung aufrecht erhalten. Der Kontaktreiter K ist in der Nähe des fest eingespannten Endes der Stahldrähte angebracht, wo er bei der Frequenzverstellung und damit verbundener Dehnung der Drähte am wenigsten wandert. Andererseits ist die Anbringung des Unterbrechers am schwingenden System unter dem Gesichtspunkt erfolgt, die Rückwirkung des Kontaktstoßes auf die Bewegung des Spiegels möglichst klein zu halten. Dieses wird eben dadurch erreicht, daß der Kontakt auf einem besonderen leichten Reiterchen in einiger Entfernung vom Schwinger untergebracht ist. Die geringe Dämpfung des schwingenden Systems erfordert nur geringe Antriebsenergie und macht die Einseitigkeit des Antriebes fast unmerklich. Die Amplitude kann durch einen passenden Widerstand in diesem Kreise weitgehend verändert werden. Es genügt ein solcher ganz geringer Leistung, wie die bei Funkgeräten benutzten Heizwiderstände.

Daß die Schwingung gut sinusförmig verläuft, ist aus der in Fig. 2—9 wiedergegebenen Auswahl von Schwingungsbildern zu ersehen. Sie wurden

Digitized by Google

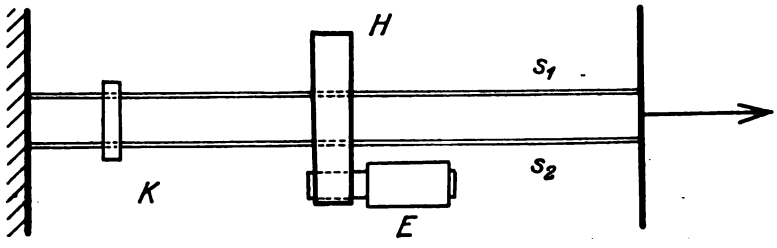


Fig. 1.

unter Benutzung einer kleinen Bogenlampe und dazu passender Linsen- und Blendenanordnung direkt auf lichtempfindliches Papier (Gaslichtpapier vom Format 13×18 cm) entworfen und somit photographisch festgehalten. Für Vorführung in großem Maßstabe bleibt alles das Gleiche. Die Lichtstrahlen nehmen dabei folgenden Weg: Durch eine Kondensorlinse wird eine Lochblende beleuchtet, die ihrerseits durch ein Objektiv in einem schmalen Lichtbündel auf den weißen Schirm abgebildet wird. Zwischen Objektiv und Schirm in der Nähe des ersteren sind die Schwingspiegel in den Strahlengang gebracht, so daß das Licht nach der zweimaligen Reflexion in der ursprünglichen Richtung weitergeht, aber seitlich etwas verschoben. Die Lissajouschen Figuren ließen sich bei der photographischen Wiedergabe so gut auf Stillstand in der beabsichtigen Lage einstellen, daß nach Bedarf bis zu einigen Sekunden belichtet werden konnte. Die beiden Frequenzbereiche überlappten

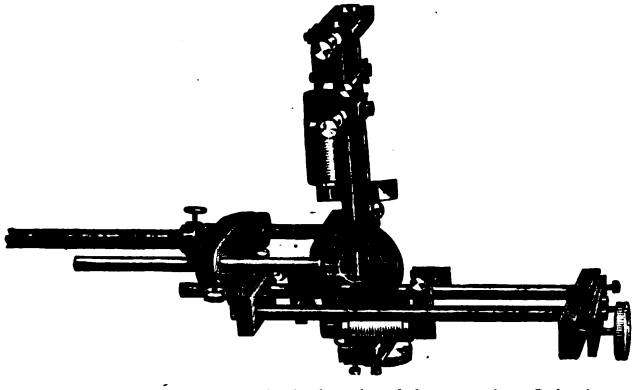


Fig. 10. Eine technische Ausführung des Schwingspiegels für Unterrichtszwecke.

sich so, daß lediglich durch Verändern der Drahtspannungen sämtliche Frequenzverhältnisse von 1 : 1 bis 1 : 6 mit stetigen Übergängen unmittelbar hintereinander als Lissajoufiguren dargestellt werden konnten.

In dieser Möglichkeit liegt der Wert des Schwingungsapparates für Unterrichtszwecke. Je nach dem vorliegenden Bedürfnis läßt sich diese Möglichkeit verschieden tief ausschöpfen. Denn dadurch, daß man die Schwingung der Frequenz, der Amplitude und auch der Phase nach jederzeit vollkommen in der Hand hat, wird der Schwingspiegel zu einem Elementarapparat der Schwingungslehre überhaupt, wie es der Drehspiegel schon seit langem ist. Der schwingende Lichtstrahl läßt sich beispielsweise auch zu stroboskopischen Methoden verwenden. In der Elektrotechnik ist die Zusammensetzung von Grund- und Oberschwingungen von Interesse. Dabei müssen im Gegensatz zu obigem die Schwingachsen parallel gestellt werden. Zum Auseinanderziehen ist dann allerdings noch ein Drehspiegel notwendig. Sehr schön lassen sich auch ohne einen solchen die Schwebungen zwischen zwei Schwingungen mit wenig voneinander abweichender Frequenz zeigen. Nach Ausschaltung des Unterbrechers läßt sich der Schwingspiegel mit technischem Wechselstrom in Resonanz bringen. An Hand der Lissajoufigur 1 : 1 kann man die Phasenverschiebung zwischen der aufgedrückten Frequenz und der erzwungenen Schwingung vor Augen führen.

Die genannten Beispiele mögen nur als Anregung aufgefaßt werden, weitere Anwendungsarten des Schwingspiegels zu versuchen. Eine technische Ausführung ist in Fig. 10 wiedergegeben[1]).

1) Der Apparat wird von der Firma Leybolds Nachf., Köln, hergestellt und ist gesetzlich geschützt.

Berlin-Charlottenburg, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 19. April 1929.)

Digitized by Google

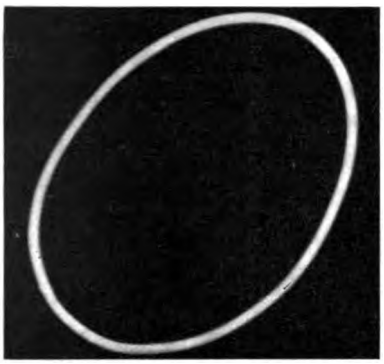


Fig. 2.

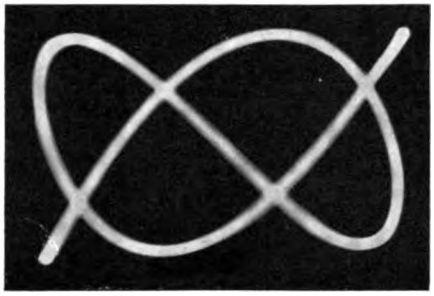


Fig. 3.

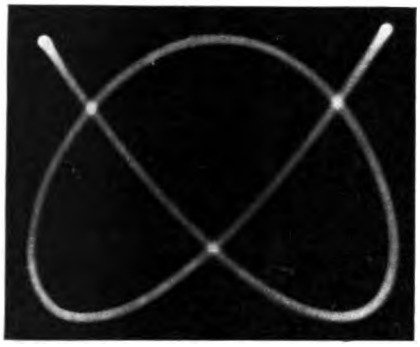


Fig. 4.

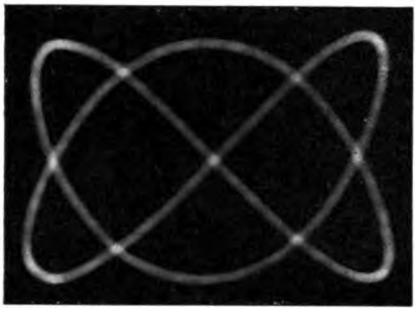


Fig. 5.

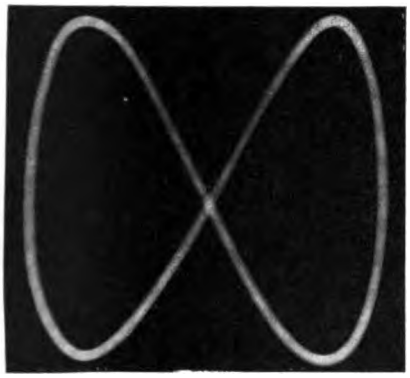


Fig. 6.

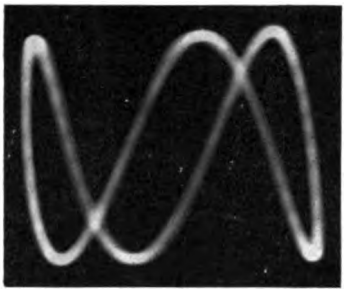


Fig. 7.

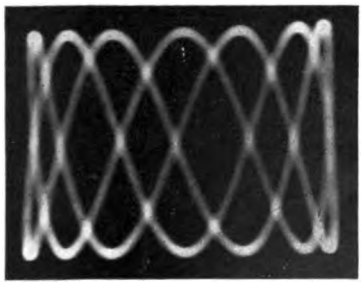


Fig. 8.

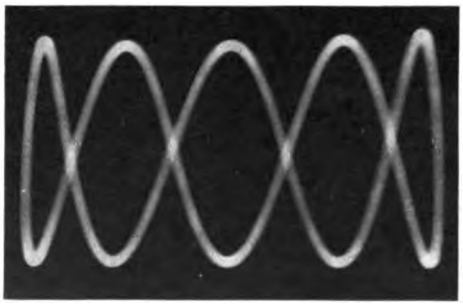


Fig. 9.

Fig. 2—9. Photographierte Lissajou-Figuren.

Digitized by Google

Digitized by Google

Bemerkungen zu: H. Benndorf, „Über die experimentelle Erforschbarkeit der höheren Schichten der Atmosphäre". Diese Zeitschrift 30, 97—115, 1929.

Von H. Hergesell.

Zu dem obigen Referat, das in gedrungener Form eine sehr wertvolle Zusammenfassung des Schallproblems gibt, möchte ich nachfolgend einige ergänzende Bemerkungen machen, die sich im wesentlichen auf die von Herrn Benndorf in Punkt 8 seiner Arbeit zusammengestellten Vorschläge für neue Versuche bzw. Änderung der Versuchsanordnungen beziehen. Die Leitung der Schallversuche liegt, wie bereits publiziert, einer Kommission von Aerologen, Geophysikern und Sprengsachverständigen ob, die in regelmäßigen Zusammenkünften die jeweils letzten Versuche besprechen und notwendige Ergänzungen und Änderungen des Programms beschließen. Da man vielleicht aus den Ausführungen H. Benndorfs herauslesen könnte, daß der bisherige Verlauf der Schallstudien rein zufällige Ergebnisse einer wenig durchdachten Versuchsanordnung seien, halte ich es als Vorsitzender der oben genannten Kommission für notwendig, festzustellen, daß die von Herrn Benndorf in der zitierten Arbeit gemachten Vorschläge schon vor Jahren innerhalb der Kommission entstanden sind, und soweit sie in die Praxis umsetzbar waren, auch schon seit langem ausgeführt werden. Ich erwähne unter anderem folgende Einzelpunkte:

1. Sicherstellung des größtmöglichen aerologischen Materials am Sprengtage. Es werden in meiner Eigenschaft als Präsident der Internationalen Kommission für die Erforschung der freien Atmosphäre an möglichst vielen Orten aerologische Messungen mit Pilotballonen, Registrierballonen, Flugzeugen usw. veranlaßt, die den Zweck haben, die für den Schallversuch wichtigsten meteorologischen Elemente festzulegen. So wurden beispielsweise in der Dezembersprengung des letzten Jahres mit Registrierballonen allein acht Aufstiege in Deutschland veranstaltet. Es sind aber bis jetzt nur drei Instrumente wiedergefunden worden. Auf allen Flugwetterwarten wurden Pilotballone visiert. Vier Flugzeugaufstiege wurden ebenfalls auf deutschem Boden ausgeführt usw. Daß die Sammlung dieses Materials nicht leicht ist, wird jedem Kundigen klar sein.
2. Funkentelegraphische Markierung eines einheitlichen Zeitzeichens während der ganzen Registrierdauer der Sprengwellen.
3. Sinngemäße Änderung und Auswahl von verschiedenen Stationsanordnungen, wie Anordnung der Stationen in kleineren bzw. größeren Meßdreiecken, Anordnung der Stationen in gekreuzten Diagonalen.
4. Ausführliche Entwicklung der Theorie der verwendeten Registriergeräte und Auswahl solcher, die die quantitative Erfassung des Druckverlaufs graphisch oder rechnerisch ermöglichen.

Der Vorschlag, die Sprengungen ganz nach der jeweiligen Wetterlage kurzfristig anzusetzen bzw. ausfallen zu lassen, ist auch das Ideal der Versuche der Kommission gewesen. Leider ist er absolut undurchführbar. Wenngleich das Absagen der Sprengungen natürlich auch in letzter Stunde noch funkentelegraphisch möglich ist, so würden hierdurch leider nur die Kosten für die Munition gespart. Die ganzen anderen sehr beträchtlichen Ausgaben für die Einrichtung von etwa 30 Registrierstationen durch eigens ausgebildete Beobachter, Reisekosten des Sprengkommandos usw. müssen getragen werden. Ganz unmöglich ist hingegen das kurzfristige Ansagen einer Sprengung. Davon abgesehen, daß die Truppenübungsplätze schon ziemlich langfristig voraus belegt sind, muß jede Sprengung größeren Stiles vorher in den Kreisblättern bekanntgemacht werden, da die über die Truppenübungsplätze führenden Chausseen für den Verkehr gesperrt werden müssen. Das Einrichten des Registriernetzes mit allen Vorbereitungen einschließlich Entsendung der Beobachter nimmt immerhin ebenfalls 4—5 Tage in Anspruch. Außerdem sind an den Arbeiten eine größere Zahl von Instituten beteiligt, deren Wissenschaftler ja ein laufendes Arbeitspensum zu bewältigen haben und nicht auf Anhieb diesem einen Spezialzweck verfügbar sind.

Ich glaube, mit diesem kurzen Hinweis, dessen wesentlicher Inhalt übrigens in den von der Notgemeinschaft herausgegebenen Heften „Deutsche Forschung", Heft 4, von mir vor längerer Zeit veröffentlicht wurde, gezeigt zu haben, daß die Studien planmäßig durchgeführt worden sind und die von Herrn Benndorf gegebenen Anregungen, so gut gemeint sie sind, in unseren Arbeiten bereits längst berücksichtigt werden.

Erwiderung auf obenstehende Bemerkung des Herrn Hergesell.

Von H. Benndorf.

Meinerseits kann ich natürlich nur mit Befriedigung konstatieren, daß meine Vorschläge post festum gekommen sind und daher überflüssig waren. Daß sie aber überflüssig waren, konnte ich nicht wissen, da nicht einmal mein

Digitized by Google

Kollege A. Wegener, der Mitglied der Sprengkommission ist, (allerdings wohl nicht persönlich an den Sitzungen teilgenommen hat), über die Art und Weise wie die Versuche angestellt worden sind, unterrichtet war. Ich habe ihm vor der Drucklegung speziell den Paragraph 8 zur Begutachtung vorgelegt und er war damit einverstanden. Von amtlichen Publikationen der Kommission lag mir nur vor „Sprengungen zu Forschungszwecken", Ergebnisse der vom 1. April 1923 bis zum 30. September 1926 an verschiedenen Orten Deutschlands ausgeführten Versuche, Sonderdruck aus: „Die Arbeiten des Preuß. Aeronaut. Observatoriums bei Lindenberg, Bd. XVI, Wissenschaftl. Abhandlungen Heft B" (mit dem Stempelüberdruck versehen: Teildruck), enthält das vollständige Material. Aus dieser Publikation war nichts zu entnehmen, das mich zu der Annahme hätte berechtigen können, daß meine Vorschläge überflüssig seien.

Graz, den 15. April 1929.

Neue Hilfsmittel für akustische Messungen.

Vom Reichspostzentralamt.

Schallmessungen finden in der Technik in immer größerem Umfange Verwendung, so bei elektroakustischen Untersuchungen (Prüfung von Mikrophonen, Telephonen und Lautsprechern), aber auch zur Bearbeitung von Aufgaben aus dem Gebiete der Raum- und Bauakustik (Nachhallzeit, Schalldämpfung, Schalldurchlässigkeit). Strom- bzw. Schallerzeuger, die für die genannten vielseitigen Zwecke geeignet, zugleich aber handlich und leicht bedienbar sind, fehlten bisher. Um diesem Übelstand abzuhelfen, sind die wichtigsten Meßtöne vom RPZ (Dr. Meyer, Dr. Salinger) gemeinsam mit der C. Lindström A.-G. auf Schallplatten fixiert worden. Die Platten können in Verbindung mit einem mechanischen oder elektrischen Grammophon als Schallquelle, außerdem mit elektrischer Abnahmedose als Wechselstromgenerator dienen.

Es wurden folgende Meßplatten hergestellt:

1. Gleitender Ton: Die Frequenz beginnt bei 6000 Hertz und ändert sich stetig bis 100 Hz. Die Amplitude der Abnahmenadel ist dabei umgekehrt proportional der Frequenz.

Rückseite: Gleitender Heulton (wie oben), doch wird die Frequenz etwa 10 mal je Sekunde um $\pm$ 50 Hz. geändert.

Mit Hilfe dieser Platte lassen sich Frequenzkurven von Telephonen, Lautsprechern usw., aber auch von elektrischen Gebilden (Übertragern, Verstärkern usw.) aufnehmen, nachdem die Kurve des Abnahmeorgans mit Hilfe der gleichen Platte bestimmt ist.

2. Heultöne: Diese Platte liefert Heultöne, bei denen die Frequenz etwa 10 mal je Sekunde um einen mittleren Betrag pendelt.

Vorderseite: 150 $\pm$ 50 Hz, 300 $\pm$ 50 Hz.
Rückseite: 600 $\pm$ 50 Hz, 1200 $\pm$ 50 Hz.

3. Heultöne:

Vorderseite: 2400 $\pm$ 50 Hz, 4800 $\pm$ 50 Hz.
Rückseite: 900 $\pm$ 600 Hz, 1900 $\pm$ 1700 Hz.

Die Heultöne können für Zwecke der Raum- und Bauakustik, sowie bei der Mikrophon- und Telephonprüfung Verwendung finden.

Die Platten sind als Parlophonplatten im Handel erhältlich.

BESPRECHUNGEN.

W. Wien und F. Harms, Handbuch der Experimentalphysik. Bd. 25. 1. Teil: Geophysik, 1. Teil., red. von G. Angenheister, bearbeitet von G. Angenheister, J. Bartels, H. Benndorf, K. Büttner, A. Defant, W. Milch †, L. Vegard. XIV u. 699 S. Mit 185 Fig. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft. 1928. RM 63.—, geb. RM 65.—.

Inhalt:

A. Defant, Statik der Atmosphäre. Der Verf. gibt einen durchaus neuzeitlichen Überblick über den Aufbau der Atmosphäre im weitesten Sinne, den Wärmehaushalt, den Anteil des Wassers in den verschiedenen Formen.

A. Defant, Dynamik der Atmosphäre. Die Bewegungsvorgänge in der Atmosphäre werden knapp — stellenweise vielleicht etwas zu kurz — aber sehr klar und elegant dargestellt. Im letzten Kapitel, Wetter und Wetterdienst, werden die Folgerungen für die Praxis gezogen.

J. Bartels, Gezeitenschwingungen der Atmosphäre. Eine mustergültige Darstellung, die in der vom Verf. in erster Linie ausgearbeiteten Theorie der Schwingungen der Atmosphäre ihren Höhepunkt erreicht; der Abschnitt ist im Verhältnis zu dem vorangehenden relativ umfangreich.

W. Milch, Optik der Atmosphäre. Der junge Verf., der leider im Berufe einem Flugzeugunglück zum Opfer fiel, gibt einen knappen aber gut durchgeführten Überblick über sein Arbeitsgebiet. Hier werden zum ersten Male in diesem Bande des „Handbuches der Experimentalphysik" etwas eingehender Instrumente behandelt.

H. Benndorf, Atmosphärische Elektrizität. Eine meisterhafte Darstellung der Beobachtungen, der Instrumente und der Beobachtungsmethoden, unter Hervorhebung der wesentlichen Punkte.

L. Vegard, Das Nordlicht. Der Verf. gibt einen umfangreichen und interessanten Überblick

Digitized by Google

über die Beobachtungen und die physikalischen Methoden zur Prüfung der Theorien. Daß hierbei seine allerdings zum Teil anfechtbaren geistreichen Ansichten und Untersuchungen eine größere Rolle spielen, gibt dem Abschnitt einen besonderen Reiz.

Konrad Büttner, Die durchdringende Strahlung. Der Verf., der selbst viel auf dem in Frage kommenden Gebiete gearbeitet hat, gibt einen Überblick über das Problem und die zu seiner Aufklärung unternommenen Versuche. Daß manches bereits überholt ist, liegt an der schnellen Entwicklung dieses Gebietes.

G. Angenheister und J. Bartels, Das Magnetfeld der Erde. Der etwa 160 Seiten umfassende Abschnitt ist eine für ein „Handbuch der Experimentalphysik" mustergültige Darstellung, für die allerdings das Thema besonders geeignet ist. Der Abschnitt ist zweifellos für lange Zeit grundlegend für die Forschung.

Zusammenfassend: ein vorzügliches Werk, das jeder Geophysiker kennen muß, das aber auch dem Physiker viele Anregungen geben wird, in den meisten Kapiteln allerdings — der Sache entsprechend — mehr in theoretischer als in experimenteller Hinsicht.

Gutenberg.

R. H. Fowler, Statistical Mechanics. The Theory of the Properties of Matter in Equilibrium. VIII u. 570 S. Mit 28 Fig. Cambridge, University Press. 1929. Geb. sh. 35.—.

Bekanntlich haben C. G. Darwin und R. H. Fowler vor einigen Jahren eine zwar nicht ganz elementare, dafür aber strenge und äußerst elegante mathematische Methode zur Berechnung der in der statistischen Mechanik auftretenden Mittelwerte ausgearbeitet und eine große Zahl von Anwendungen davon veröffentlicht. Es ist darum sehr zu begrüßen, nunmehr eine systematische Darstellung dieser Dinge von Fowlers Hand besitzen zu können. Fowlers umfangreiches Werk ist aus einer mit dem Adams-Preis für 1923/24 gekrönten Arbeit hervorgegangen, deren Aufgabe vornehmlich auf die Verhältnisse bei hohen Temperaturen gerichtet war, die für astrophysikalische Fragen wichtig sind. Diese besondere Note ist in dem Buche erfreulicherweise nicht allzu wesentlich in den Hintergrund gerückt worden. Handelt es sich doch dabei um modernste Anwendungen der Statistik, die in einem Werke nicht fehlen dürfen, das nahezu ausschließlich solchen Anwendungen gewidmet ist. Diese letztere Eigenart des Buches ist so ausgesprochen, daß der Titel „Statistische Mechanik" beinahe etwas irreführend anmutet. Tatsächlich sind die Grundlagen des behandelten Gegenstandes nur auf wenigen Seiten berührt: es ist eine halb axiomatische, durch wenige flüchtige Bemerkungen erläuterte Exposition des Gegenstandes, gewissermaßen eine Aufzählung von Rechenregeln, die das Buch einleitet. Die allgemeinen Beziehungen zur Thermodynamik und zum Nernstschen Theorem sind an späterer Stelle allerdings ausführlich genug behandelt worden. Für die rein rechnerisch-praktische Einstellung des Verfassers ist z. B. kennzeichnend, daß er die Unabhängigkeit der statistischen Mittelwerte von besonderen Wechselwirkungsmechanismen der Molekularwelt als Ausfluß der erwähnten Rechenregeln darstellt und praktisch verwertet — die sehr wohl bereits geklärten Ursachen hiervon aber völlig unerwähnt läßt. So kommt viel Prinzipielles der Statistik in dem Buche zu kurz, wogegen die rechnerische Anwendung das Werk zu einer oft weitausholenden Molekularphysik werden läßt. Die Fülle des verarbeiteten Stoffes verbietet eine vollständige Aufzählung im einzelnen. Neben den statistischen Gesetzen der Kristalle und der Hohlraumstrahlung finden vor allem jene des Gaszustandes eingehendste Berücksichtigung: ideale Gase und ihre spezifischen Wärmen, Dissoziations- und Verdampfungsgleichgewichte, chemische Konstanten, reale Gase, Thermionenemission, dielektrische und magnetische Eigenschaften des Gaszustandes, verdünnte Lösungen, Ionisationsgleichgewichte mit ihren atmosphärischen und astrophysikalischen Anwendungen, Stoßprozesse und chemische Kinetik, strahlende Wechselwirkungsprozesse, Schwankungsvorgänge. Überall wird die Diskussion bis zum Vergleich mit der Erfahrung durchgeführt und dabei in zahlreichen Tabellen ein nützliches Zahlenmaterial zusammengetragen. Besonders hingewiesen sei auf den umfangreichen Abschnitt über zwischenatomare Kräfte von der Hand Lennard-Jones, der teilweise allerdings stark aus dem Rahmen des Buches herausfällt.

Die Niederschrift des Werkes wurde 1924 begonnen, so daß alle quantentheoretischen Grundlagen noch der „klassischen" Quantentheorie entnommen sind. Immerhin hat der Verfasser den wesentlichen Vervollkommnungen durch die Quantenmechanik noch hinterher Rechnung getragen und einen trefflichen Schlußabschnitt über die „neueren Quantenstatistiken" hinzugefügt. Da vielfach die Ansicht verbreitet wird, die Statistik habe durch die Quantenmechanik eine grundlegende Umgestaltung erfahren müssen, möchten wir mit Befriedigung feststellen, daß die von Fowler gewählte Darstellung keineswegs mit dieser Tendenz geschrieben ist. Nicht die Methoden der Statistik sind es, die sich geändert haben, sondern unsere Kenntnisse von den statistischen Systemen, des Objektes dieser Methoden. In diesem Sinne ist das Pauliprinzip benutzt zur Begründung der Fermischen Elektronen- und Protonenstatistik, in diesem Sinne dient es zur Aussonderung einer Bose-Einstein-Statistik für Gase mit Neutralmolekeln.

Fowlers Buch ist nicht elementar geschrieben, aber auch nicht mit heiklen Grundlagenfragen belastet. Durch seine klare, elegante und weitausholende Behandlung der Anwendungen der Statistik wird es vielen Fachgenossen hochwillkommen sein.

A. Smekal.

P. Schilder, Gedanken zur Naturphilosophie. 8°. 127 S. Wien, Julius Springer. RM 7.50.

Die Abhandlung ist die Broschüre eines Psychiaters und Psychologen, der es versucht, von seinem Wissensgebiet aus das Wesentliche der Naturwissenschaft zu überblicken, um den philosophischen Gehalt des geförderten Materials prüfen zu können. Dabei stellt er die Psychologie in den Dienst der philosophischen Erkenntnis, da seiner Ansicht nach die vorgegebenen Formen des Erlebens sowohl erkenntnistheoretisch als auch metaphysisch ernst zu nehmen sind, und manche physikalische bzw. biologische Fragestellung als Widerspiegelung eines psychologisch zu fassenden Problems erscheint.

1. Das Unbelebte. Hier werden die physikalischen Grundlagen diskutiert in Hinblick auf ihre erlebnismäßige Basierung und ihren weltanschaulichen Gehalt. Die Physik muß, wenn sie ihre Aufgabe der Beherrschung der Natur erfüllen will, immer wieder nach dynamischer Gesetzmäßigkeit streben. Mit dieser

Digitized by Google

anzustrebenden geschlossenen Naturkausalität ist, entgegen der Ansicht von Driesch, die Möglichkeit eines im Weltgeschehen wirksamen nichtphysikalischen Faktors unvereinbar. Physik als Basis der Weltanschauung führt zum psycho-physischen Parallelismus, einer Lehre, in der das Psychische zu einer bedeutungslosen Zutat herabgesetzt wird (?). Nun ist aber der Prozeß der empirischen Forschung grundsätzlich unabgeschlossen und lückenhaft; sie dient lediglich dazu, einen immer größeren Bereich der Natur der Vorausberechnung zu unterwerfen; sie kann den Bereich der Freiheit zwar einschränken, grundsätzlich aber niemals aufheben. In letzterem aber herrscht lediglich statistische Gesetzmäßigkeit. Mit der Ablehnung der geschlossenen Naturkausalität ergibt sich nun aber die Möglichkeit der Einwirkung des Psychischen.

2. Das Belebte. In diesem Teil werden in gleicher Weise eine Anzahl biologischer und psychologischer Fragen behandelt: so z. B. organische Entwicklung, Vererbung, Gedächtnis, Denken, Bewußtsein, Triebleher, Geschlechtlichkeit (in Anklang an Freud), Zweck und Welt. Zur Erklärung der in der belebten Natur vorgefundenen Zweckmäßigkeit reicht der Darwinismus nicht aus, sondern wir gewinnen das Verständnis jener Formen nur durch die Betrachtung des strebenden Individuums. Die Psychologie lehrt uns, was im Einzelorganismus vorgeht. Lamark hat uns bereits gezeigt, welchen Einfluß die Psyche auf die Teleologie der Formen hat, und nachdem nun der Nachweis der Vererbung erworbener Eigenschaften gelungen ist, ist es ohne weiteres plausibel, wie das Wollen des Individuums über dessen Grenzen hinaus sich in der Entwicklung der Organismen auswirken konnte. Dieses Wollen aber kann seinem Wesen nach nur seelischer Art sein. Alles Geschehen ist eine Wechselwirkung zwischen Physischem und Psychischem.

Die Broschüre enthält mancherlei Gedanken, die dem naturphilosophischen Leser bedeutsam erscheinen werden. Wir rechnen das Buch zur ernsthaften naturphilosophischen Literatur. Daß mit der Wendung ins Metaphysische eine Beurteilung nach rein objektivem Maßstab naturgemäß aussetzen muß, bedarf wohl keiner besonderen Begründung. R. Döpel.

W. Gerlach, Über das Wesen physikalischer Erkenntnis und Gesetzmäßigkeit. 8°, 30 S. Tübingen, J. C. B. Mohr. RM 1.50.

Die Physik ist die Wissenschaft der exaktesten Wirklichkeitsaussagen. Daher sind nicht nur ihre Ergebnisse sehr oft wesentlicher Inhalt naturphilosophischer Diskussionen, sondern man hat auch mehrfach versucht, ihre Methoden auf nichtphysikalische Gebiete zu übertragen und dort — z. B. in der Geschichte und Psychologie — nach physikalischen Gesetzmäßigkeiten zu suchen. Diese Tatsache und nicht zuletzt das Mißverständnis, das bei jenen Gelegenheiten von seiten des Nichtfachmannes physikalischen Gedankengängen nur zu oft widerfährt, haben den Verfasser veranlaßt, „einmal in Reinkultur das darzulegen, was der wissenschaftlich-materiell arbeitende und denkende experimentelle Naturforscher in den Gesetzen seiner Disziplin aussagt".

Das physikalische Experiment ist charakterisiert durch Wiederholbarkeit, Reproduzierbarkeit und Möglichkeit der Variation der Versuchsbedingungen. Daraus ergibt sich nach Ansicht des Verf. ohne weiteres die Unmöglichkeit im geschichtlichen Ablauf physikalische Gesetze zu bilden.

Alle Aufstellung physikalischer Gesetze gibt sich bei näherer Betrachtung als Mittelwertsbildung zu erkennen. Daher sind alle Messungsergebnisse nicht nur mit zufälligen Fehlern, sondern prinzipiell mit Schwankungen behaftet, die sich einer verfeinerten Versuchstechnik mehr und mehr enthüllen. Wir können auf Grund von Experimenten niemals aussagen, ob ein immer gültig gefundenes Gesetz etwas anderes ist als die Angabe des wahrscheinlichen Verlaufs eines Vorganges, eine in Mittelwertsbetrachtungen als gültig befundene Erfahrungstatsache. Das gilt unter anderem auch vom Energiesatz. Ja sogar bezüglich der Kausalität ist die heutige experimentelle Forschung nicht in der Lage angeben zu können, ob sich ein Zustand erkennbar eindeutig aus dem vorhergehenden Zustand entwickelt.

Die Exaktheit der physikalischen Forschung wird oft mit absoluter Gültigkeit ihrer Aussagen verwechselt. Dagegen ist zu sagen, daß sich die Exaktheit lediglich bezieht auf die physikalische Methode, die quantitative Formulierung des Ergebnisses und die exakte Festlegung des Gültigkeitsbereiches. Nicht die Absolutheit, sondern lediglich die Objektivität der Aussagen kann sinnvolles Ziel physikalischer Forschung sein.

Die kleine Broschüre ist aus einer Antrittsvorlesung des Verf. entstanden. Sie enthält mancherlei bemerkenswerte Gedanken, die zur Hebung des eingangs erwähnten Mißverständnisses beitragen können. Insbesondere sei sie all denen empfohlen, die — ohne selbst produktive Naturforscher zu sein — physikalische Gesetzmäßigkeiten in den Kreis ihrer Betrachtungen einbeziehen möchten. Eine strenge, logisch-systematische Begründung der einzelnen Gedanken darf man freilich nicht erwarten; sie konnte bei dem engen Rahmen wohl auch kaum in der Absicht des Verf. liegen. Der Philosoph aber dürfte in der Abhandlung ein für ihn recht wertvolles Rohmaterial für diesbezügliche naturphilosophische Diskussionen vorfinden. R. Döpel.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der ord. Professor der experimentellen Physik an der Universität Tübingen Dr. Walter Gerlach in gleicher Eigenschaft an der Universität München, der a. o. Professor der Physik an der Universität Californien Leonard B. Loeb zum ord. Professor der Physik an der gleichen Hochschule.

Berufen: Der Leiter des Wissenschaftlichen Photochemischen Laboratoriums der Deutschen Gelatine-Fabriken in Schweinfurt Dr. Lüppo-Cramer zum ord. Professor für Photochemie und wissenschaftliche Photographie an der Technischen Hochschule Wien.

Gestorben: Der a. o. Professor der organischen und physikalischen Chemie an der Technischen Hochschule Berlin und Mitglied des Aufsichtsrats der Chemischen Fabrik Albert Mendel A. G. Dr. Richard Wolffenstein, der a. o. Professor der Mathematik an der Universität Rostock Dr. Otto Schreier, der ord. Professor der pharmazeutischen Chemie an der Universität Bologna Dr. Guiseppe Plancher, Professor emerit. der Chemie vom Trinity College in Cambridge (England) Dr. Robert Baird Riggs.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig

Digitized by Google

Physics Lib.

AUG 8 - 1929

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 15.70 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 11.20, im Ausland $ 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 14. Ausgegeben am 15. Juli 1929. Nr. 786. Printed in Germany. 30. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

J. Zenneck, Das Physikalische Institut der Technischen Hochschule München. S. 433—458.

F. M. Exner, Energiegleichung zur Berechnung des Widerstandes und der Fallgeschwindigkeit von Steinen im Wasser. S. 458—462.

M. Czerny und H. Murmann, Über die Sauggeschwindigkeit einer rotierenden Ölpumpe. S. 462—463.

J. Kunz, Ein Diagramm der physikalischen Eigenschaften der Kristalle. S. 463—464.

H. Maurer, Bemerkung zu den Messungen der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. S. 464.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Mit einer Beilage vom Verlag S. Hirzel in Leipzig über das Werk: Debye, Polare Molekeln.

Digitized by Google

ATOMTHEORIE

Von Prof. Dr. phil. Arthur Haas

Zweite, völlig umgearbeitete und wesentlich vermehrte Auflage. Groß-Oktav. VIII, 258 Seiten. Mit 64 Figuren im Text und auf 4 Tafeln. Geh. RM 10.—, geb. RM 11.50

„. . . Dem Fachmann ermöglichen zahlreiche Hinweise auf Originalliteratur ein tieferes Quellenstudium. Das Werk von Haas gibt dem Leser trotz der gewaltigen Stoffmenge ein klares Bild von dem gegenwärtigen Stande eines der großartigsten Forschungsgebiete moderner Physik." *Zeitschrift für Naturwissenschaften*

Von dem gleichen Verfasser erschienen früher in unserem Verlage:

Das Naturbild der neuen Physik. Zweite Auflage. Mit 6 Figuren im Text. Oktav. V, 160 Seiten. 1924. RM 5.—, geb. RM 6.—.

Die Grundgleichungen der Mechanik, dargestellt auf Grund der geschichtlichen Entwicklung. Vorlesungen zur Einführung in die theoretische Physik, gehalten im Sommersemester 1924 an der Universität Leipzig. Mit 45 Abbildungen im Text. Groß-Oktav. VI, 216 Seiten. 1914. Geh. RM 7.50

Die Welt der Atome. Zehn gemeinverständliche Vorträge. Mit 37 Figuren im Text und drei Tafeln, Oktav. XII, 130 Seiten. 1926. Geh. RM 4.80, geb. RM 6.—.

Einführung in die theoretische Physik mit besonderer Berücksichtigung ihrer modernen Probleme. Dritte und vierte, völlig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Groß-Oktav. I. Band. Mit 58 Abbildungen im Text. X, 307 Seiten. 1923. Geh. RM 7.50, geb. RM 9.—. / II. Band. Mit 72 Abbildungen im Text und auf zwei Tafeln. VIII, 379 Seiten. 1924. Geh. RM 8.50, geb. RM 10.—.

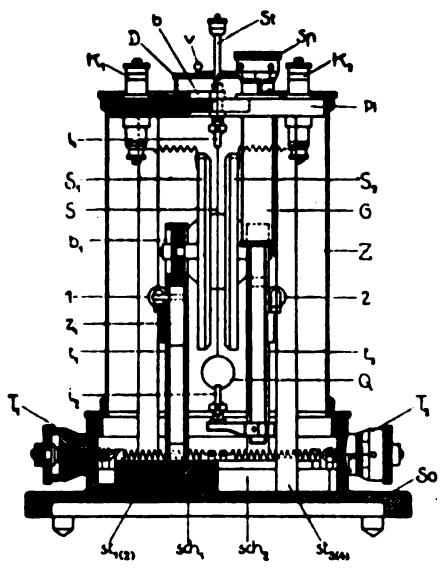
Vektoranalysis in ihren Grundzügen und wichtigen physikalischen Anwendungen. Mit 37 Abbildungen im Text. Groß-Oktav. VI, 149 Seiten. 1922. Geh. RM 4.—, geb. RM 5.—.

Prospekte liefern wir unter Bezugnahme auf diese Anzeige kostenlos

WALTER DE GRUYTER & CO., BERLIN W 10, GENTHINER STRASSE 38

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923. Seite 166—170

Katalog 30, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 14 | 15. Juli 1929 | Redaktionsschluß für Nr. 16 am 1. August 1929. | 30. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

J. Zenneck, Das Physikalische Institut der Technischen Hochschule München. S. 433.

F. M. Exner, Energiegleichung zur Berechnung des Widerstandes und der Fallgeschwindigkeit von Steinen im Wasser. S. 458.

M. Czerny u. H. Murmann, Über die Sauggeschwindigkeit einer rotierenden Ölpumpe. S. 462.

J. Kunz, Ein Diagramm der physikalischen Eigenschaften der Kristalle. S. 463.

H. Maurer, Bemerkung zu den Messungen der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. S. 464.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Das Physikalische Institut der Technischen Hochschule München.

Von J. Zenneck.

Nach einer durch die finanziellen Verhältnisse erzwungenen langen Bauzeit ist das Physikalische Institut im Anfang des Wintersemesters 1926/27 in Betrieb genommen worden. Für Architekten liegt eine Beschreibung vor[1]). Vom Standpunkt des Physikers berichte ich über das Institut absichtlich erst jetzt. Ich wollte abwarten, welche Erfahrungen wir mit den Einrichtungen machen würden. Auch jetzt soll die Beschreibung nicht vollständig sein; es würde keinen Zweck haben, auf Dinge einzugehen, die in jedem physikalischen Institut vorhanden sind.

Das Institut liegt im südlichen Erweiterungsbau der Technischen Hochschule. Das Keller- und Erdgeschoß ist ausschließlich für das physikalische Institut bestimmt, vom 1. und 2. Stock nur der große Physikhörsaal mit Zubehör. Außerdem ist für das Institut ein Teil des Daches als nahezu horizontale Fläche ausgebildet.

I. Kellergeschoß (Fig. 1).

a) Werkstätte. Zur mechanischen Werkstätte gehören drei Räume (Fig. 1: 5a, b, c). In dem Hauptraum (5a) stehen die Maschinen (Shaping-, Bohrmaschine, Drehbänke usw.), alle mit elektrischem Einzelantrieb, bei den meisten die Motoren mit Vorgelege an der Decke, bei einigen am Boden. An der Wand, rechts vom Eingang nach 5c, befindet sich ein großer Materialschrank für die am meisten verarbeiteten Materialien. Der kleinere Raum (5b), der wie der Hauptraum gutes Licht durch Fenster mit Lichtschächten von der Straße bekommt, dient feineren Arbeiten und der Aufbewahrung und Zusammensetzung fertiger Teile. Der dritte Raum (5c) mit geringer Beleuchtung von der Straße enthält die Schmiede mit Kamin und einen Abzug für Arbeiten, die irgendwelche für Menschen oder Maschinen schädliche Dämpfe entwickeln. Die drei Werkstatträume sind nur durch die Türe, die in den großen Raum (5a) führt, zugänglich. Diese kann nur durch einen besonderen, nicht durch den allgemeinen Institutsschlüssel geöffnet werden: es ist nicht erwünscht, daß während der Abwesenheit der Mechaniker irgendwelche Institutsangehörige sich in der Werkstatt betätigen (vgl. Praktikantenwerkstatt S. 437).

b) Raum für Luftverflüssigung (Fig. 1: 6). Der zweistufige Kompressor mit 6,5 PS-Siemens-Schuckert-Motor liefert 200 Atm. für den Gegenstromapparat neuester Ausführung, den das Institut der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen verdankt. An die Kompressoranlage können bequem auch Stahlbomben angeschlossen werden, die in der Vorlesung bei Versuchen mit Druckluft Verwendung finden.

In dem Raum, dessen Boden mit Gully versehen ist, ist auch der Apparat zur Wasserdestillation und derjenige für die Destillation von Quecksilber untergebracht.

1) Der Erweiterungsbau der technischen Hochschule in München: „Die Bauzeitung“ **24**, 169—173, 1927.

Digitized by Google

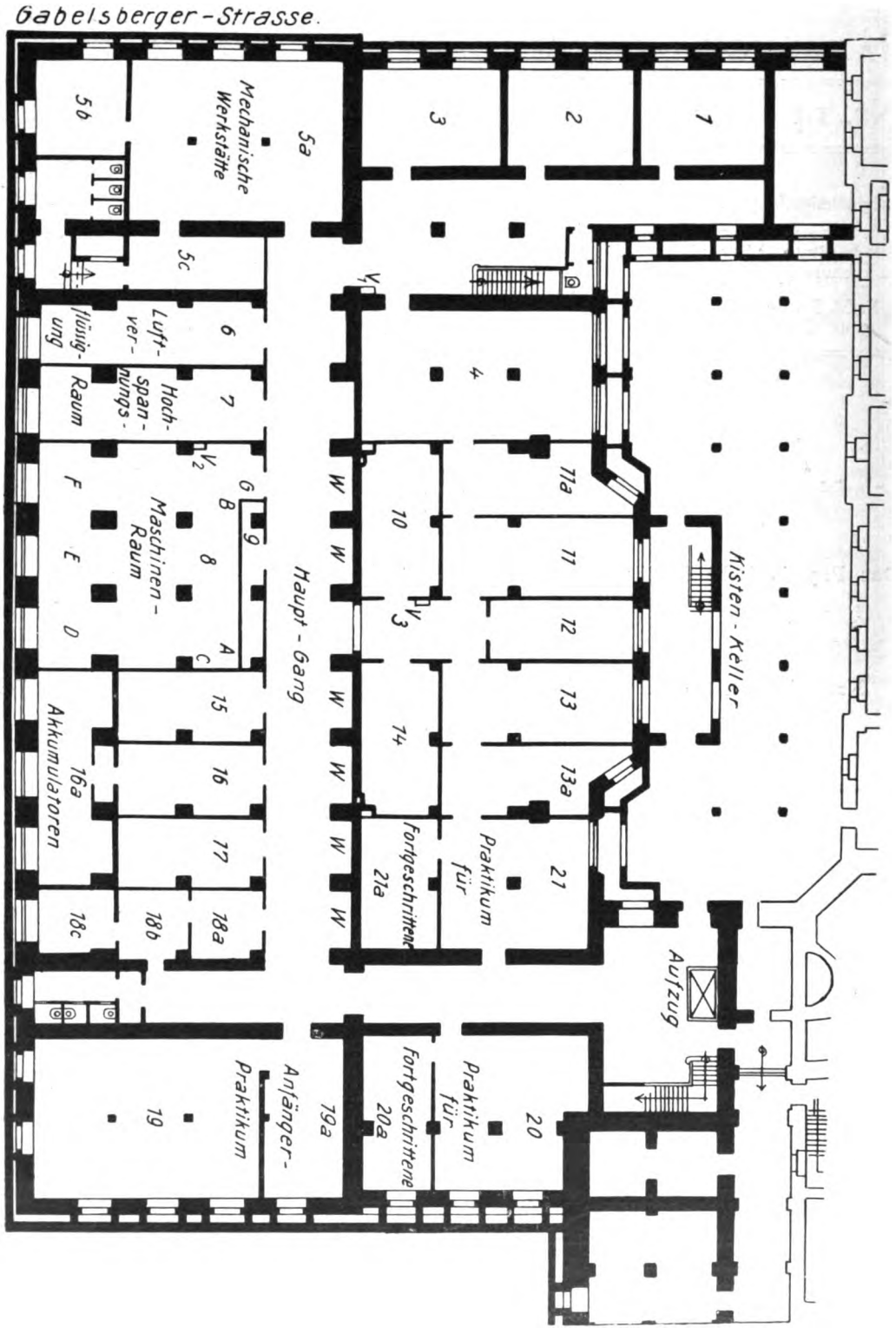


Fig. 1. Plan des Kellergeschosses.

c) Hochspannungsraum (Fig. 1: 7) (vgl. Elektrische Anlagen, S. 456/457.).

d) Maschinenraum (Fig. 1: 8 u. Fig. 2). Der Maschinenraum besteht aus drei Achsen. Sie und ebenso auch der Hochspannungsraum und derjenige für die Luftverflüssigung sind wie die normalen Arbeitszimmer (vgl. S. 436) eingerichtet: sie haben ausreichende Beleuchtung, Wasser-,

Digitized by Google

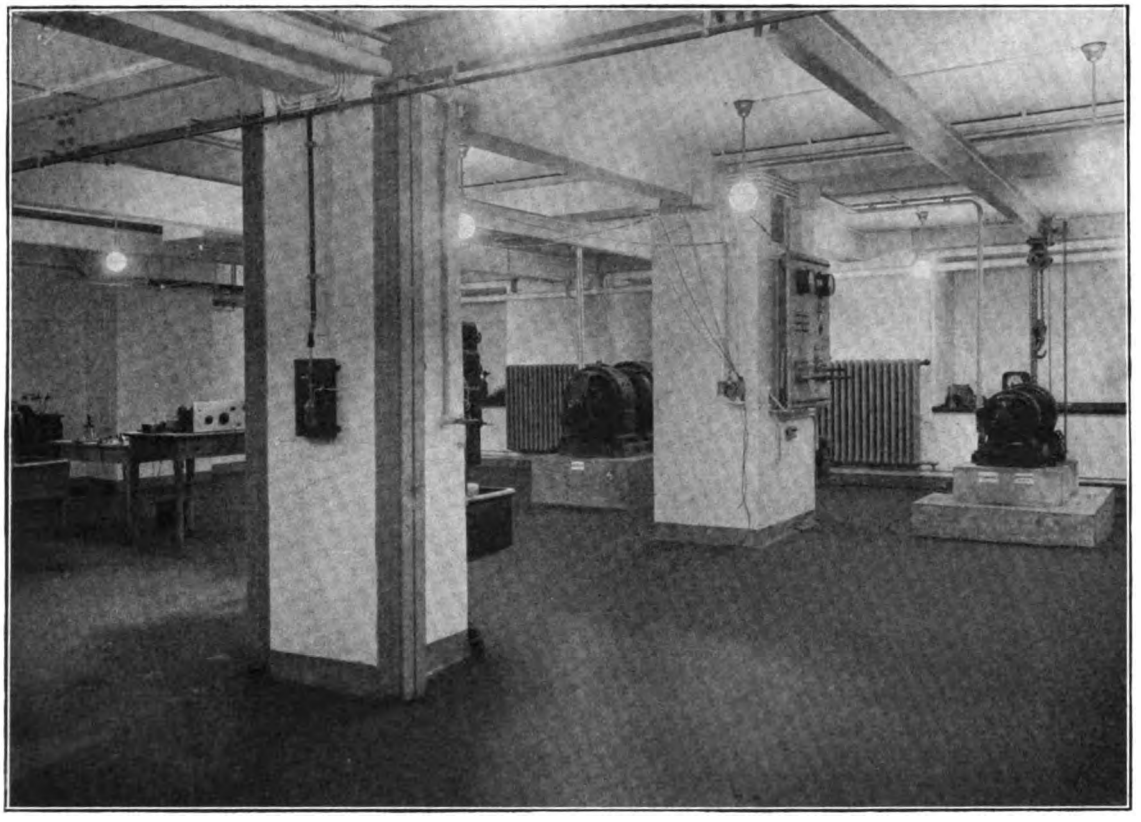


Fig. 2. Maschinenraum.

Gas-, Zentralen- und Vakuumanschluß[1]). Infolge davon können dort wissenschaftliche Arbeiten ausgeführt werden[2]), bei denen eine Beaufsichtigung und Regelung der Maschinen an Ort und Stelle erwünscht ist. Das ist der Grund, wehalb diese Räume größer gebaut wurden, als für die Aufstellung der Maschinen nötig gewesen wäre.

An der Decke aller drei Achsen und in ihrer Längsrichtung läuft eine Doppel-*T*-Schiene, an der ein verschiebbarer Flaschenzug von 1500 kg Tragkraft angebracht werden kann. In jeder der drei Achsen steht ein Motorgenerator (Fig. 1: 8 *D*, *E*, *F*). Die westliche Wand ist völlig durch die Verteilertafel (*A B*) eingenommen. An der nördlichen, bei *C*, befindet sich das Ladeaggregat für die Akkumulatorenbatterie (vgl. Elektrische Anlage).

e) Akkumulatorenraum (Fig. 1: 16a) (vgl. Elektrische Anlage). Der Akkumulatorenraum ist durch eine Doppeltüre von dem Arbeitszimmer Nr. 16 aus zugänglich. Der Boden ist aus Klinker mit Gully. Ein Ventilator sorgt für Entlüftung und alles in dem Raum ist soweit als möglich säurefest.

f) Dunkelkammern (Fig. 1: 18a, b, c). Von den drei Räumen, in die die Dunkelkammer geteilt ist, sind die beiden äußeren (18a und c) für das Entwickeln und für das Kopieren auf Entwicklungspapier bestimmt. Sie haben längs der ganzen Wand Wandtische mit säurefestem Anstrich und Wasseranschluß mit einem Trog aus hartgebranntem Ton. Auf dem Boden des Troges befindet sich ein Gitter aus Latten, damit Glas- oder Porzellanschalen beim Aufstellen nicht unmittelbar mit dem sehr harten Tonboden in Berührung kommen.

Der mittlere Raum (18b) enthält einen Abzug mit Wasseranschluß und Tontrog, der zum Entwickeln gebraucht werden kann. Bestimmt ist der Raum für alle möglichen Arbeiten, die Dunkelheit verlangen. Er ist deshalb auch wie die normalen Arbeitszimmer mit einem Schaltbrett ausgestattet, das an die Verteilertafel des Instituts angeschlossen ist. In dem Raum ist aufgestellt ein Vergrößerungsapparat für Negative bis 9×12 und eine Atelierkamera 13×18. Diese Kamera dient für Reproduktionen aller Art, insbesondere für die Anfertigung von Diapositiven

1) Das letztere nicht in dem Raum für Luftverflüssigung.

2) Bei der Aufnahme Fig. 2 war die Achse am weeitsten links in dieser Weise benützt.

Digitized by Google

für die Vorlesung oder Vorträge. Bei Aufnahmen aus einem Buch wird dem Objektiv ein total reflektierendes Prisma vorgesetzt; man braucht das Buch einfach auf den Wandtisch zu legen und kann dann von oben her die Aufnahme machen. Sehr viel verwendet wird der Apparat auch, um Kopien von Figuren aus Büchern oder Zeitschriften direkt auf Bromsilberpapier in vergrößertem oder verkleinertem Maßstab, z. B. für Referate, anzufertigen. Die Kopie wird natürlich weiß auf schwarz, aber infolge des total reflektierenden Prismas seitenrichtig. Entwickelt man verhältnismäßig schwach, so daß der Untergrund nicht schwarz, sondern nur grau wird, so können Buchstaben oder Bezeichnungen mit gewöhnlicher schwarzer Tinte eingetragen werden.

g) Anfängerpraktikum (Fig. 1: 19 und 19a). An der ganzen Wand verlaufen Wandtische, und zwar sowohl im kleinen (19a) als im größeren Teil (19). Die Trennung des Raums in diese beiden Teile durch eine Wand hat den Zweck, in dem kleineren Raum eine für optische Aufgaben ausreichende Dunkelheit zu halten — das in diesem Teil befindliche Fenster wird durch einen schwarzen Vorhang verdunkelt — während der größere Teil beleuchtet ist; die Anordnung gestattet außerdem bequeme Beaufsichtigung durch einen Assistenten.

h) Arbeitszimmer (Fig. 1: 1—4, 10—14, 15—17). Bei der Raumeinteilung des Kellergeschosses war der Gedanke der, möglichst viele nicht zu große Arbeitszimmer zu schaffen, die normalerweise nur für eine Arbeit, höchstens für zwei gleichzeitig dienen sollten. Eine Ausnahme bildet das für den Institutsvorstand bestimmte Arbeitszimmer 4, das ungefähr doppelt so groß ist, wie ein normales Arbeitszimmer und für Arbeiten mit besonders großem Raumbedarf oder für mehrere Arbeiten gedacht ist. Es ist auch mit einem Abzug versehen. Die nach dem Hof und der Gabelsbergerstraße gelegenen, durch Fenster gut beleuchteten Zimmer haben Verdunklungsvorrichtung. Sie fehlt in den Zimmern, die nach der Arcisstraße gelegen sind und von dort nur verhältnismäßig wenig Licht bekommen. Zwei Arbeitszimmer 10 u. 14 haben überhaupt kein Tageslicht, eignen sich also in erster Linie für optische Arbeiten.

Die normale Ausrüstung eines Arbeitszimmers besteht:

1. aus den Gasleitungen mit Anschlüssen;

2. einem Wasseranschluß (Fig. 3) mit je drei Hähnen mit auswechselbaren Mundstücken, z. B. für Schlauchanschluß, und Becken aus hartgebranntem Ton mit einem Einsatz aus einem Lattengitter (vgl. Dunkelkammer S. 435). Die Wasseranschlüsse sind möglichst in der Mitte der Längswand der Zimmer angebracht und nicht, wie man es in vielen Instituten sieht, in einer Ecke, wo sie beim Arbeiten möglichst unbequem zugänglich sind;

3. in den meisten Zimmern Anschluß an eine der Vakuumleitungen (vgl. S. 438). Dieser Anschluß befindet sich immer unmittelbar neben dem Wasseranschluß, da die Diffusionspumpen, denen die Vakuumleitung das Vorvakuum liefern soll, stets Kühlwasser brauchen;

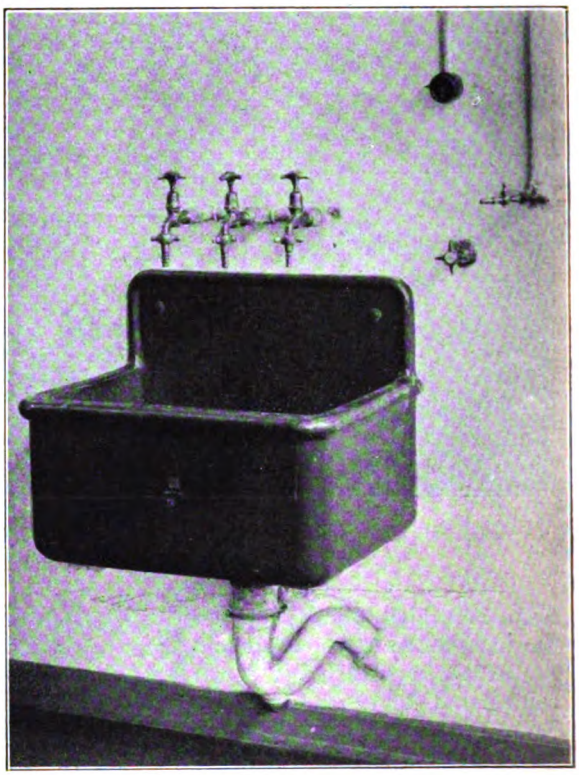


Fig. 3. Wasser-Anschluß und -Becken.

4. zwei Wandkonsolen, z. B. für Spiegelgalvanometer, an den beiden langen Seitenwänden, und zwar nicht einander gegenüber, sondern möglichst in der Diagonale;

5. einer Schalttafel (Fig. 4) für Niederspannung mit neun Anschlüssen, die zur Verteilertafel des Instituts führen (vgl. Elektrische Anlage S. 455);

6. in den meisten Zimmern ein möglichst hoch angebrachter Hochspannungsanschluß, von dem in Fig. 5 die rechte Doppelleitung geschlossen, die linke offen dargestellt ist;

7. einem Schrank für die Aufbewahrung von Materialien und ähnlichem;

8. einer Holzleiste, die in ungefähr 2 m Höhe um das ganze Zimmer herumläuft und in üblicher Weise das Einschrauben von Dübeln und ähn-

Digitized by Google

lichem zur Befestigung von Schnüren für das Aufhängen von Leitungen gestatten.

Bei dem größeren Zimmer Nr. 4 sind diese Einrichtungen verdoppelt. So sind z. B. zwei

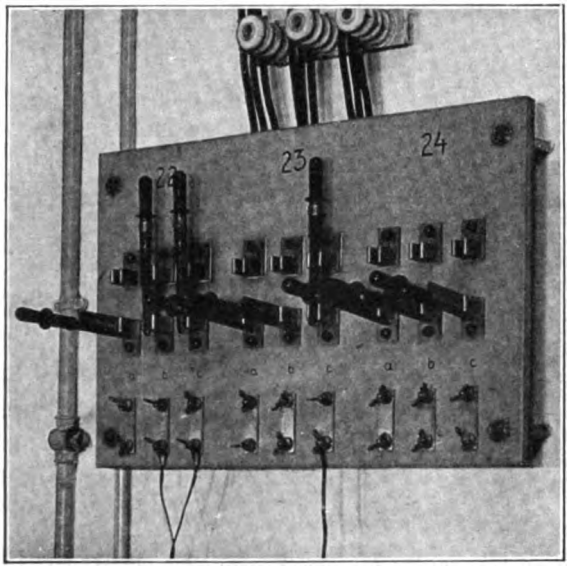


Fig. 4. Normales Niederspannungs-Schaltbrett in den Arbeitszimmern.

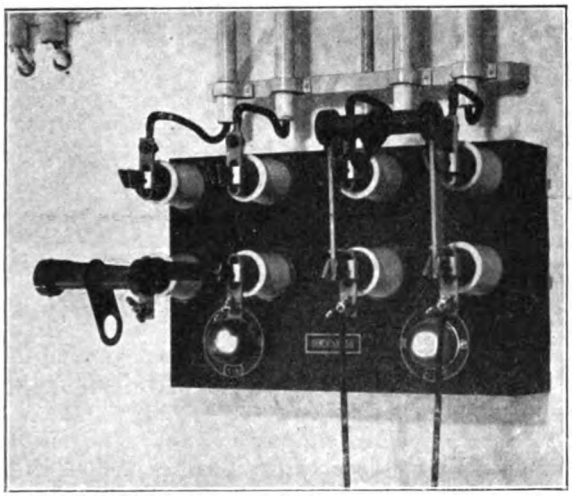


Fig. 5. Normaler Hochspannungsschalter in den Arbeitszimmern.

Wasserbecken mit Anschlüssen, ebenso zwei Schaltbretter für Niederspannung vorhanden.

Zur Ausrüstung der Arbeitszimmer gehören ferner die Wandtische, die meist um die ganze Wand, auch um die Fensterseiten herumlaufen, und freistehende Tische. Wie bei den Schaltbrettern, den Wassertrögen und Wasseranschlüssen, für die im ganzen Institut ein normales Modell verwendet ist, sind auch alle Tische, soweit sie nicht vom alten Institut herübergebracht wurden, von derselben Type. Sie sind verhältnismäßig klein (Höhe 93 cm, Tischfläche aus Eichenholz 70 × 140 cm). Durch Zusammenstellung mehrerer Tische lassen sich größere Tischflächen von verschiedener Form erhalten.

In den Wänden zwischen je zwei Arbeitszimmern derselben Reihe (z. B. Fig. 1 Zimmer 4 — 11a — 11 — 12 — 13 — 13a — 21) ist eine Lucke 35 × 45 cm angebracht, die durch einen Schiebladen verschlossen werden kann. Die Lucken derselben Zimmerreihe liegen genau in einer Linie. Es ist dadurch möglich, z. B. bei optischen Arbeiten die Lichtquelle im einen Zimmer, den Spektrographen im Nebenzimmer aufzustellen und nur durch die Öffnung im Laden das Licht hindurchzulassen. Ähnliches gilt für akustische Versuche. Ebenso ermöglichen diese Lucken im Notfall das Schaltbrett des Nebenzimmers oder eine dort stehende Maschine mit zu benützen.

Besondere Einrichtungen besitzen die Zimmer 11 und 13a. Im ersteren ist für Untersuchungen auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen eine Stabilivoltanlage von Siemens & Halske, im letzteren ein sog. Idealapparat von Reiniger, Gebbert & Schall aufgestellt. In dem großen Zimmer 4 befindet sich ferner ein kleines Schaltbrett für die acht Leitungen nach dem Dach (vgl. S. 454). Es ist mit Umschaltern versehen, durch die die Leitungen nach dem Dach bei Nichtbenützung geerdet werden.

i) Praktikum für Fortgeschrittene (Fig. 1: 20, 21 und 21a). Das Praktikum für Fortgeschrittene bildet bei der Ausbildung der technischen Physiker das Zwischenglied zwischen Anfängerpraktikum und Doktorarbeit und für Diplomingenieure, die wissenschaftlich-physikalisch arbeiten wollen, die Vorstufe zu derselben. Die dafür benützten Räume 20, 21 und 21a haben im wesentlichen dieselbe Ausrüstung und Einrichtung, wie die normalen Arbeitszimmer. Der Unterschied gegenüber den letzteren (z. B. doppelter Wasseranschluß und zwei parallel geschaltete Niederspannungsschaltbretter in Nr. 21, mehrere Konsolen) ist dadurch bedingt, daß in den Räumen von mehreren Studierenden gleichzeitig gearbeitet wird. Der Raum Nr. 21a ohne Außenbeleuchtung dient optischen Arbeiten.

k) Werkstatt für Praktikanten (Fig. 1: 20a). An das Praktikum für Fortgeschrittene (20) schließt sich die Praktikantenwerkstatt an. Sie hat Starkstromanschluß an die Gleichstromzentrale, Wasser, Gas, eine Drehbank, Glasblasetisch, einfache Werkzeuge zur Metall- und Holzbearbeitung.

Digitized by Google

l) Hauptgang (vgl. Fig. 1). An der westlichen Wand des Hauptganges im Kellergeschoß sind tiefe Schränke (*W*, Fig. 1) in die Wand eingebaut, von denen einer das Schaltbrett für die Institutsbeleuchtung, die anderen Material und Apparate aller Art enthalten. Diese Schränke haben sich ausgezeichnet bewährt; sie bilden eine sehr angenehme Entlastung für die übrigen Institutsräume.

m) Kistenkeller (vgl. Fig. 1). Sehr günstig für den Betrieb des Instituts ist auch der Kistenkeller, der durch eine Unterkellerung des Hofes gewonnen wurde. Dort sind die Kisten, in denen Apparate verpackt waren, aufbewahrt, ebenso ältere und wenig gebrauchte, sperrige Apparate. Dort befinden sich auch die Gestelle für die Fahrräder der Institutsangehörigen.

n) Allgemeines. 1. Die Unterbringung der gesamten Arbeitsräume im Kellergeschoß bedeutet nicht nur für die Hochschule eine wertvolle Ausnützung dieses Geschosses, das in den älteren Teilen der Hochschule vielfach nur für Nebenräume verwendet ist. Sie bedingt für die Arbeitsräume eine Verringerung der Temperaturschwankungen und, da der Fußboden überall auf gewachsenem Boden aufliegt, eine bemerkenswerte Freiheit von Erschütterungen, trotzdem viele Räume unmittelbar an einer Straße liegen.

2. Der Fußboden ist überall — abgesehen von dem Zimmer 13 mit Zementboden — aus Asphalt. Dieses Material wurde gewählt, da es nicht staubt, im Winter verhältnismäßig warm ist und da man hoffte, daß sich keine Ritzen bilden würden, in denen sich verschüttetes Quecksilber ansammeln könnte. Die letztere Erwartung ist nicht eingetroffen; der im Institut verwendete Asphalt hat kleine Ritzen. Da es aber nach dem Urteil der Sachverständigen ein schlechter Inflationsasphalt ist, so läßt sich nach unseren Erfahrungen nicht beurteilen, wie guter Asphalt sich in bezug auf Freiheit von Ritzen benimmt. Daß sehr schwere Apparate in den Asphalt etwas einsinken würden, war von vornherein klar, macht sich aber tatsächlich kaum störend bemerkbar und läßt sich leiht durch Unterlegen von Blechen oder ähnlichem vermeiden.

3. Anstrich von Wänden und Decken. Die Wände und Decken sind in allen Arbeitszimmern und Praktikantenräumen weiß getüncht ohne irgendeinen farbigen Ton. Es ist infolge davon bei Beschädigungen der Wände sehr leicht, den Schaden zu reparieren und unmerkbar zu machen, während es bei Reparatur von Wänden mit farbigem Ton bekanntlich sehr schwer ist, den Ton irgendeiner Wand wieder zu treffen.

In den Dunkelräumen, die ausschließlich für optische Arbeiten bestimmt sind (photographische Dunkelkammern Fig. 1: 18a—c, Dunkelräume des Anfängerpraktikums Fig. 7: 150i und k und des Praktikums für Fortgeschrittene Fig. 1: 21a), haben die Wände und Decken einen dunkel-braunroten Anstrich statt des üblichen schwarzen. Für optische Arbeiten leistet dieser Anstrich denselben Dienst wie schwarzer, er wird aber nicht so rasch unansehnlich wie dieser.

4. Ventilation. Die Räume, die keine Fenster besitzen, auch das Arbeitszimmer (Fig. 1: 16)

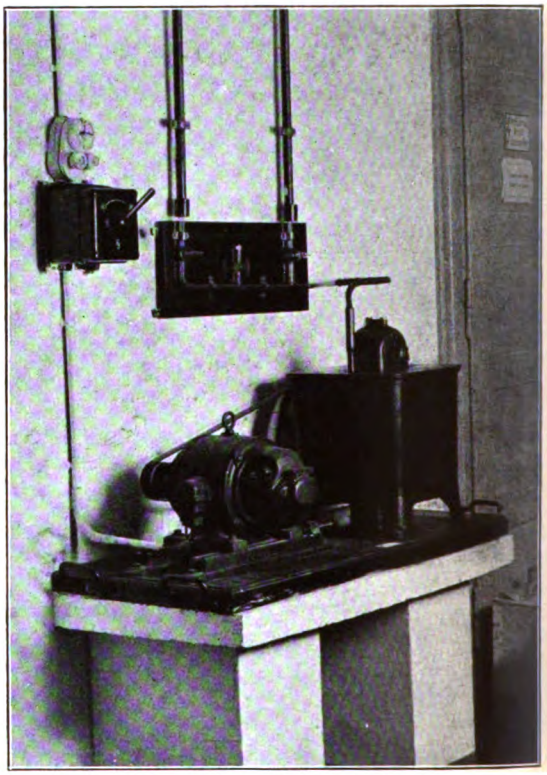


Fig. 6. Vakuumpumpe (Siemens-Schuckert).

neben dem Akkumulatorenraum, haben Anschluß an einen Ventilationsschacht mit Ventilator.

5. Vakuumanlage (Fig. 1: V_1, V_2, V_3). An drei Stellen des Kellergeschosses sind Vakuumpumpen (Fig. 6) der Firma Siemens-Schuckert aufgestellt. Sie sollen für je eine Reihe von Zimmern ein mäßiges Vakuum, wie es für das Vorvakuum von Diffusionspumpen gebraucht wird, liefern. Die Leitungen zu den Zimmern sind aus Kupferrohr. Die Anlage, die von der Firma C. Herrlich, München, Kühlbachstr. 4, herrührt, wird sehr viel benützt und hat bisher nicht die geringste Schwierigkeit ergeben. Meist wird in den Arbeitszimmern an die Vakuumleitung direkt ein größerer Glaskolben angeschlossen und ausgepumpt. Er reicht dann für Stunden und unter Umständen Tage, um das

Digitized by Google

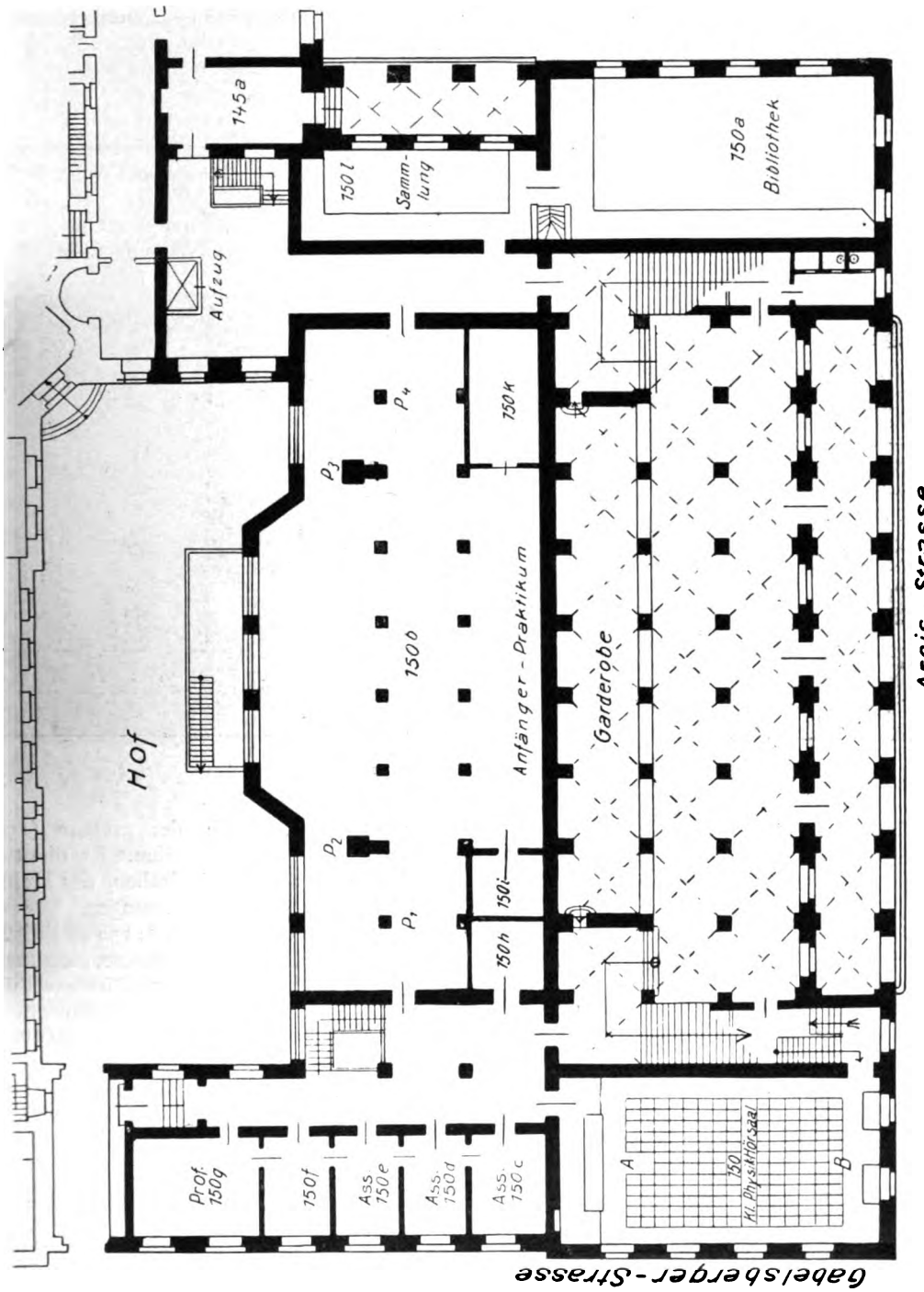


Fig. 7. Plan des Erdgeschosses.

nötige Vorvakuum zu schaffen und die Pumpen brauchen nur ganz selten in Betrieb genommen zu werden.

II. Erdgeschoß (Fig. 7).

a) Schreibzimmer (Fig. 7: 150c—g). An der Gabelsberger Straße liegen ein größeres Zimmer des Institutsvorstandes (150 g) und vier kleinere Zimmer (150 c—f). Im ersten (150f) neben dem Vorstandszimmer steht die Schreibmaschine, die Instituts-Registratur und der Schrank für das Schreibmaterial. Die übrigen drei Zimmer sind die Schreibzimmer der Assistenten und sind für je zwei Assistenten bestimmt. Sie haben genau die gleiche Ausrüstung (je zwei Schreibtische, je zwei kleine Schränke und einen

Digitized by Google

Fig. 8. Großes Anfängerpraktikum.

Tisch). Für experimentelle Arbeiten werden den Assistenten Arbeitszimmer des Kellergeschosses je nach der Art der Arbeit zugewiesen. Die Trennung der Schreibzimmer der Assistenten von ihren Experimentierzimmern war nötig, weil die Arbeitszimmer alle im Kellergeschoß liegen und sich deshalb nicht gut als Schreibzimmer eignen. Im alten Institut, wo für die Assistenten dasselbe Zimmer als Schreib- und Experimentierzimmer diente, haben sich manche Unzuträglichkeiten ergeben (z. B. bei dem häufigen Besuch der Assistenten durch Studierende).

b) Anfängerpraktikum (Fig. 7: 150b). Den größten Raum des Erdgeschosses nimmt das Anfängerpraktikum (Fig. 8) ein, in dem gleichzeitig ungefähr 100 Praktikanten arbeiten können. Es besitzt Linoleumbelag, Wandtische längs der Wände und um die Pfeiler (P_1—P_4) herum, im Innern freistehende Laboratoriumstische, außerdem den üblichen Anschluß für Wasser, Gas und Gleichstrom von 110 Volt. Die Waagen stehen auf Marmorkonsolen an den Pfeilern, nicht auf den an den Pfeilern angebrachten Wandtischen (vgl. Fig. 8 links), so daß sie beim Schreiben oder Auflegen der Arme auf diese Wandtische nicht in Mitleidenschaft gezogen werden. Abgeteilt sind zwei Dunkelräume (Fig. 7: 150i und k) mit braunrotem Anstrich, der größere (150k) auch mit besonderer Ventilation. Er dient für alle möglichen optischen Aufgaben, der kleinere (150i) für photometrische Messungen.

c) Kleiner Hörsaal (Fig. 7: 150 und Fig. 9). Der kleine Hörsaal hat 176 Sitzplätze, eine kassettierte Decke mit Unterzügen und Motorverdunklung der Fenster. Die zwei Wandtafeln sind so weit versenkbar, daß die weiß getünchte Wand hinter ihnen als Projektionsschirm verwendet werden kann. Eine Aussparung (Fig. 7: 150A und Fig. 9) in den zwei ersten Bankreihen nächst dem Experimentiertisch ermöglicht von dort aus irgendwelche Versuche auf die Wand zu projizieren.

Der Projektionsapparat für Diapositive (Leitzapparat mit selbstregulierender Weulelampe) steht hinter der letzten Bank (Fig. 7: 150B) und entwirft von Diapositiven 9×12 Bilder in der Größe von etwa $1{,}80 \times 2{,}40$ m² bei heruntergelassenen Tafeln auf der weißen Wand hinter der Mitte des Experimentiertisches. Diese Wand und damit die Bilder auf derselben sind von allen Sitzplätzen, auch von den äußersten Plätzen der ersten Bänke vorzüglich zu sehen. Die Lichtstärke der Bilder auf der vorzüglich reflektierenden Wand reicht auch vollkommen aus, wenn im

Digitized by Google

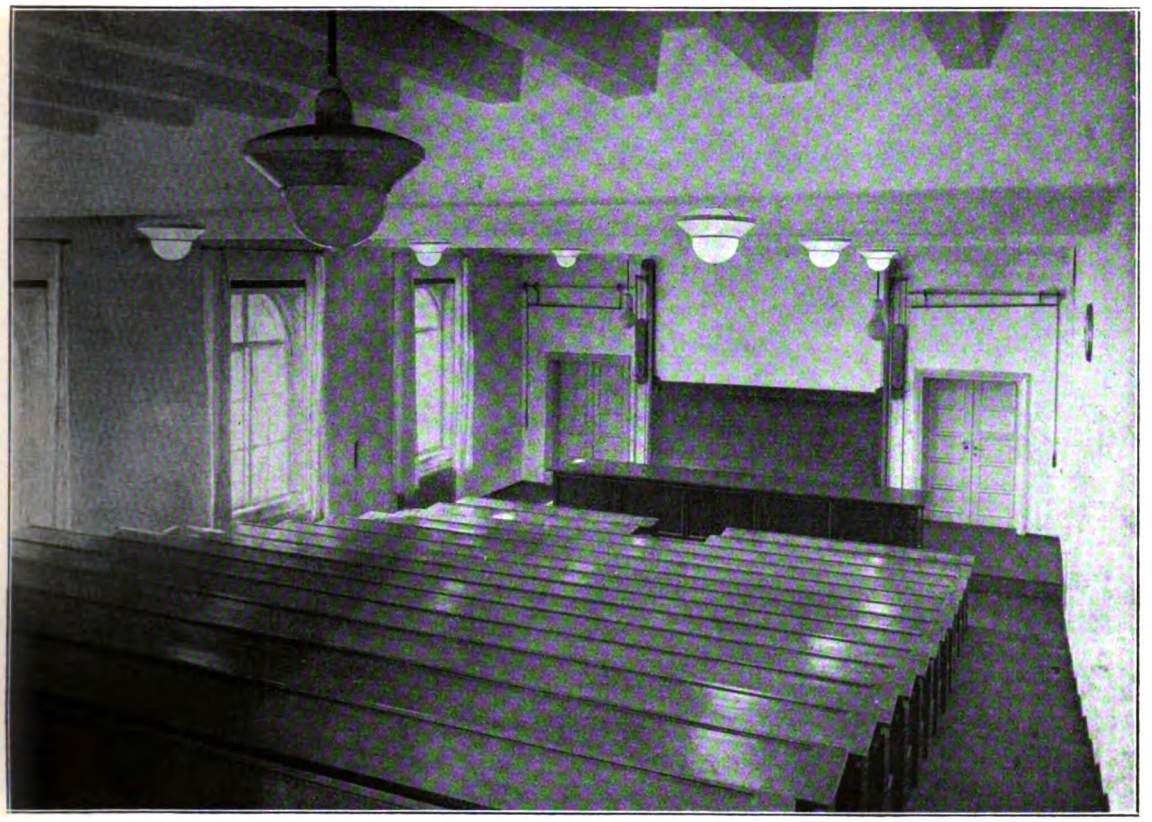


Fig. 9. Kleiner Physikhörsaal.

Hörsaal alle Lampen mit Ausnahme des der Tafel zunächst gelegenen Paares brennen und der Hörsaal infolge davon so gute Beleuchtung hat, als es zum Schreiben und Zeichnen wünschenswert ist. Projektion bei ausreichend beleuchtetem Saal muß das Ziel jeder vernünftigen Projektionseinrichtung sein. Die Gesichtspunkte für die Einrichtung des Experimentiertisches waren dieselben, wie beim großen Hörsaal und werden dort besprochen werden. Hier soll nur aufgezählt werden, daß der Experimentiertisch auf der den Zuhörern abgewandten Längsseite außer den Gasanschlüssen beiderseits Wasseranschlüsse mit Becken, ein Schaltbrett derselben Art, wie im großen Hörsaal mit zwei parallel geschalteten Anschlüssen an die Zentrale von 2×110 Volt Gleichstrom und mit 2×3 unabhängigen Leitungen zur Niederspannungs-Verteilertafel besitzt. Außerdem ist auf der einen Seite des Experimentiertisches Anschluß an die Hochspannungs-Verteilertafel.

Als Vorbereitungszimmer für den kleinen Hörsaal dient der Raum Fig. 7: 150k. Außerdem sind in dem Korridor vor demselben zwei Sammlungsschränke mit Glaswänden und -türen aus dem früheren Institut ausgestellt; sie enthalten Apparate für Vorlesungen im kleinen Hörsaal.

d) Bibliothek (Fig. 7: 150a). Längs derjenigen Wände, die keine Fenster haben, befinden sich die Bücherschränke mit Glastüren, in der Außenecke an der Arcisstraße zwei besondere Eckschränke für Kataloge und die ungebundenen neuen Hefte der Zeitschriften. 10 Tische geben Gelegenheit zum Lesen und Schreiben. Die Bibliothek wird von den Institutsangehörigen (Teilnehmern am Praktikum für Fortgeschrittene und Doktoranden) sehr viel als Schreibzimmer benützt, besonders auch an den Winterabenden.

Die Bücherschränke sind für alle Angehörige des Instituts zugänglich. Die Bibliothek ist aber reine Präsenzbibliothek: es darf kein Buch und keine Zeitschrift aus der Bibliothek, auch nicht in andere Institutszimmer weggebracht werden. Außer den Büchern und Zeitschriften, die dem Institut gehören, sind in der Bibliothek auch noch solche aufgestellt, die mein Eigentum sind; sie werden auf diese Weise mehr benützt, als wenn sie in meinen Bücherschränken ständen. Außerdem ist es durch das freundliche Entgegenkommen des Direktors der Allgemeinen Biblio-

Digitized by Google

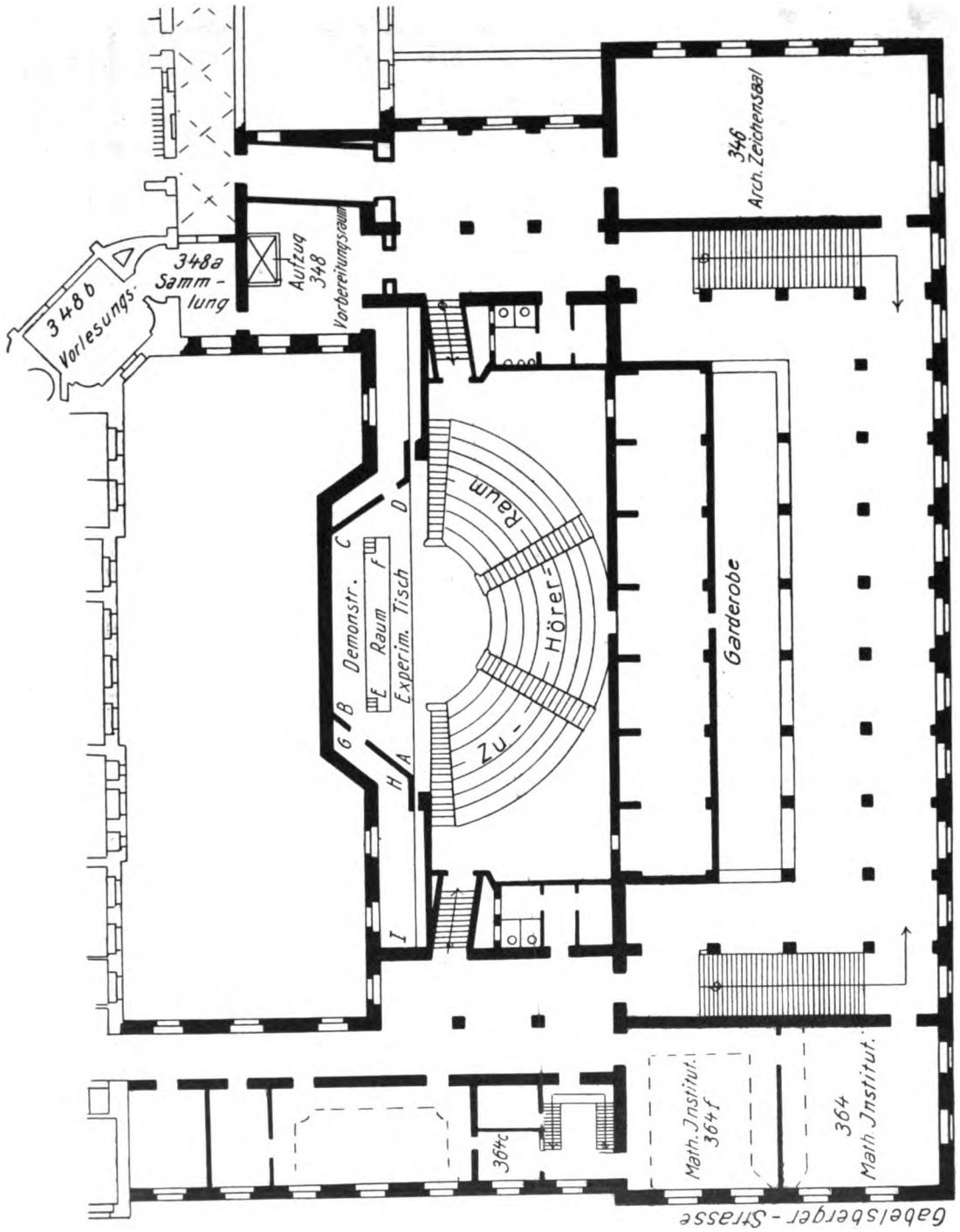


Fig. 10. Großer Physikhörsaal 1. Stock.

thek, Herrn Dr. Riedner, möglich geworden, in der Institutsbibliothek eine Anzahl von Zeitschriften zu haben, die von der Allgemeinen Bibliothek gehalten, aber erfahrungsgemäß fast nur von Angehörigen des Instituts benützt werden.

e) Sammlung (Fig. 7: 150l; vgl. Vorlesungs-Sammlung S. 444f.). In dem Sammlungsraum, der wie alle Räume des Erdgeschosses Linoleumbelag hat, stehen zwei Apparateschränke aus dem alten Institut, außerdem an den fensterlosen Wänden Wandschränke mit Glastüren zur Aufnahme der Apparate. Ebensolche Schränke sind auf der Galerie des Sammlungsraumes und auch auf derjenigen des Bibliotheksraumes, die also sachlich zur Sammlung gehört, angebracht. Auf der

Digitized by Google

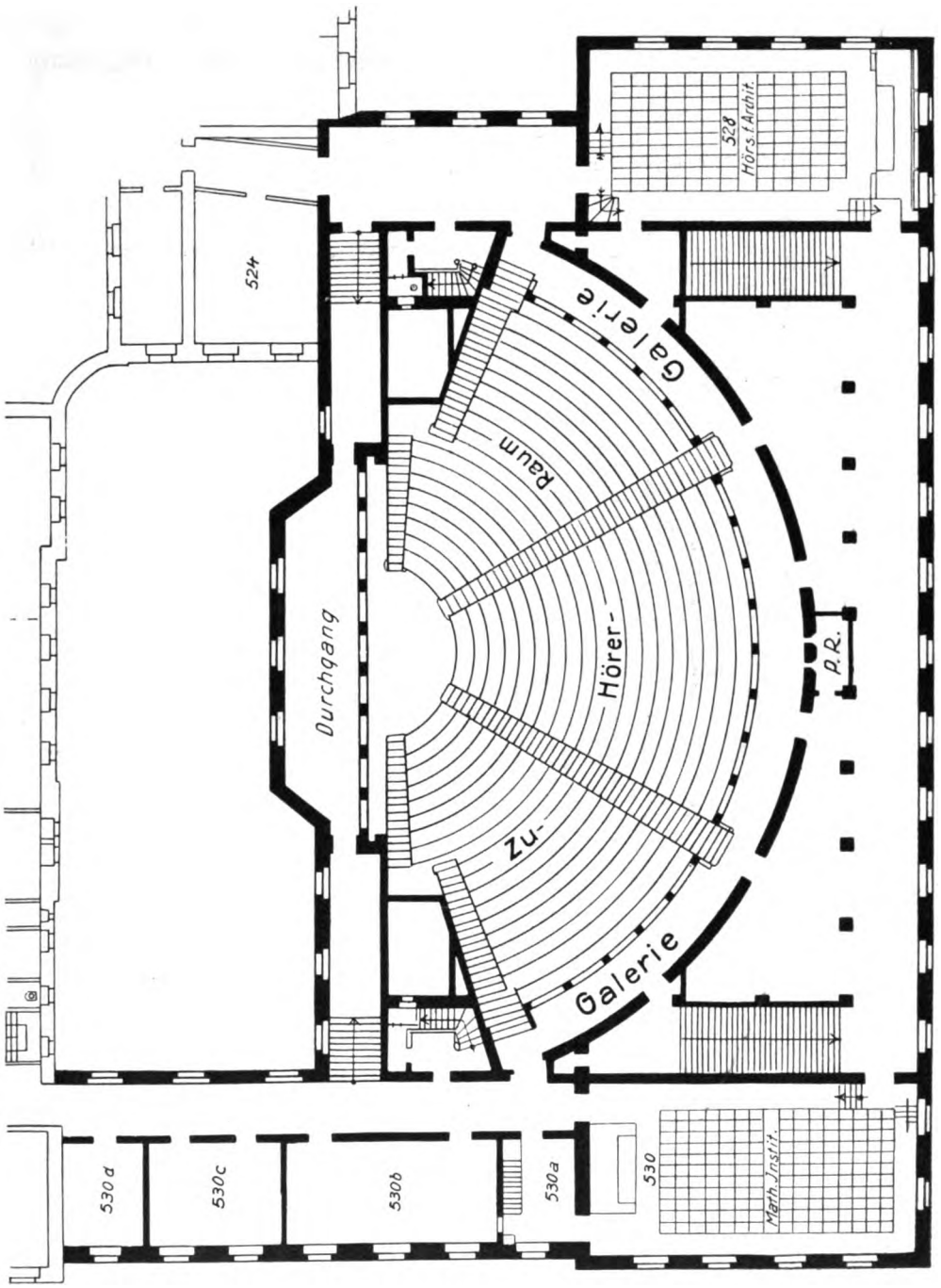


Fig. 11. Großer Physikhörsaal 2. Stock.

ganzen Galerie ist die Eisenbrüstung mit Abstellbrettern versehen, die die Entnahme von Apparaten aus den Schränken und das Zurückstellen in dieselben erleichtern. Da die Fenster des Sammlungsraumes nach Norden zeigen, so bekommen sie kein direktes Sonnenlicht.

III. Großer Physikhörsaal (Fig. 10, 11 u. 12).

a) Aufzug und Vorbereitungszimmer (Fig. 10: 348). Die Verbindung zwischen Keller- und Erdgeschoß des Instituts und dem Vorbereitungszimmer zum großen Physikhörsaal vermittelt ein Aufzug von $1{,}50 \times 2{,}50$ m² Grundfläche und 1500 kg Tragkraft. Da in allen Räumen des Instituts Türschwellen vermieden sind und der Experimentiertisch des großen Hörsaals auf gleicher Höhe mit dem Boden des Vorbereitungszimmers liegt, so kann aus irgendeinem Institutsraum jeder Apparat mittels eines kleinen Rollwagens auf den Experimentiertisch geholt

Digitized by Google

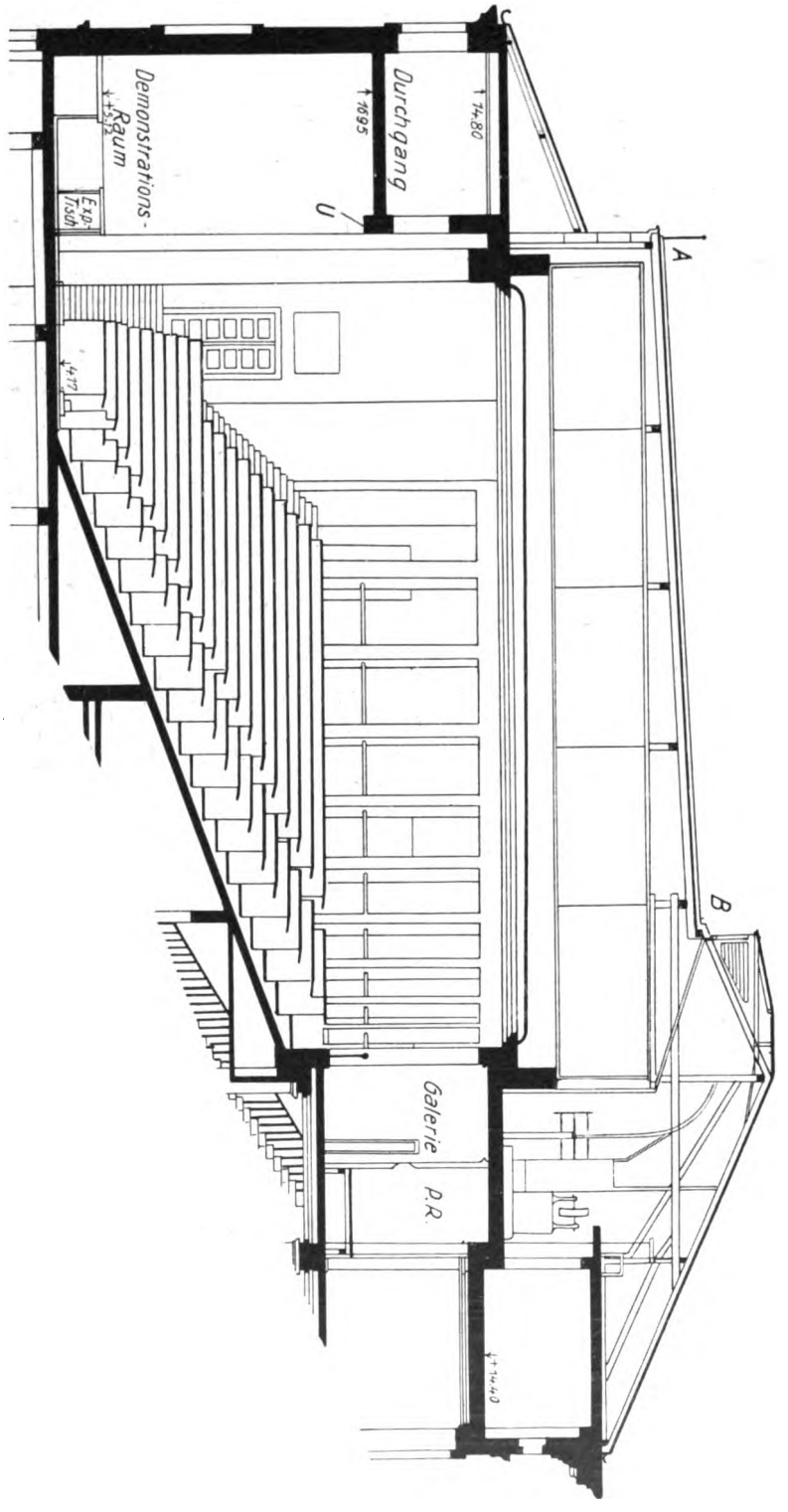


Fig. 12. Großer Physikhörsaal, Querschnitt.

werden, ohne daß irgendwo eine Schwelle überschritten wird. Dasselbe gilt natürlich auch für den Transport von Apparaten von einem Institutsraum in den anderen.

b) Vorlesungssammlung (Fig. 10: 348a und b). Soweit das Vorbereitungszimmer für die Vorlesungsapparate nicht ausreicht, sind dieselben in zwei, an das Vorbereitungszimmer an-

Digitized by Google

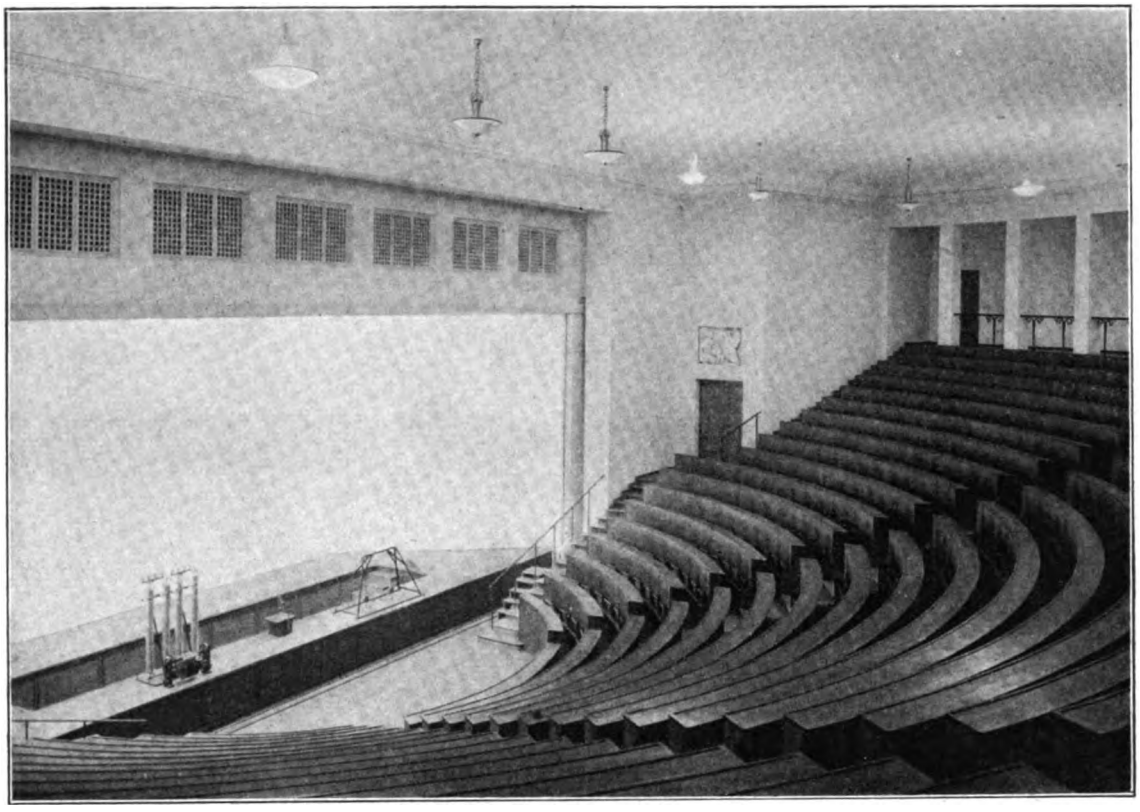


Fig. 13. Großer Physikhörsaal bei offenen Schiebetüren.

stoßenden Sammlungsräumen (348a und b) mit Schränken aus dem alten Institut untergebracht. In diesen Sammlungsräumen und zum Teil auch im Vorbereitungszimmer befinden sich Apparate, die sehr häufig oder ausschließlich in der Vorlesung gebraucht werden, während die Sammlung im Erdgeschoß (Fig. 7: 150l) die Apparate für wissenschaftliche Arbeiten enthält, soweit sie nicht eben im Gebrauch sind.

Die Trennung zwischen wissenschaftlicher und Vorlesungssammlung läßt sich bei der Knappheit an Apparaten nicht vollkommen durchführen. Man kann einen für wissenschaftliche Arbeiten brauchbaren Apparat nicht deshalb ganz dem Gebrauch entziehen, weil er einmal im Jahr in der Vorlesung verwendet wird. Aber es gibt eine Menge von Apparaten und Versuchsanordnungen, die man sich für die Vorlesung reservieren muß, damit sie in Ordnung sind, wenn sie in der Vorlesung gebraucht werden, oder auch solche, die für wissenschaftliche Arbeiten nicht in Frage kommen. Für sie ist die Vorlesungssammlung in erster Linie bestimmt.

c) Allgemeine Anordnung des Hörsaals (Fig. 10 und 11). Der Hörsaal besteht aus zwei Teilen, dem nach Art eines Amphitheaters gebauten Zuhörerraum mit 866 Sitzplätzen und dem Demonstrationsraum, in dem die physikalischen Vorlesungsversuche gemacht werden. Beide Räume können durch zwei, von beiden Seiten herausschiebbare Schiebetüren gegeneinander abgeschlossen werden.

Der Gedanke war der folgende. Für die Vorbereitung der Physikvorlesung des nächsten Tages muß notwendigerweise der ganze Tag zur Verfügung stehen. Meiner Ansicht nach kann kein Experimentalphysiker, der in der Vorlesung Wert auf Demonstrationsversuche legt, sich darauf einlassen, daß ihm die Vorbereitung während einiger Stunden im Tag unmöglich gemacht wird. Auf der anderen Seite schien es unbillig und bei den gegenwärtigen Verhältnissen unverantwortlich, einen so großen Hörsaal nur für eine einzige Vorlesung am Tag zu beanspruchen: da auch für andere Vorlesungen (Mathematik und technische Mechanik) ein ebenso großer Hörsaal nötig ist, wie für die Physikvorlesung (Fig. 13), so hätte man einen zweiten ebenso großen Hörsaal bauen müssen. Die gewählte Anordnung gestattet nun, bei geschlossenen Schiebetüren eine Vorlesung, z. B. in Mathematik vor den Schiebetüren im Zuhörerraum (Fig. 14) zu halten, während gleich-

Digitized by Google

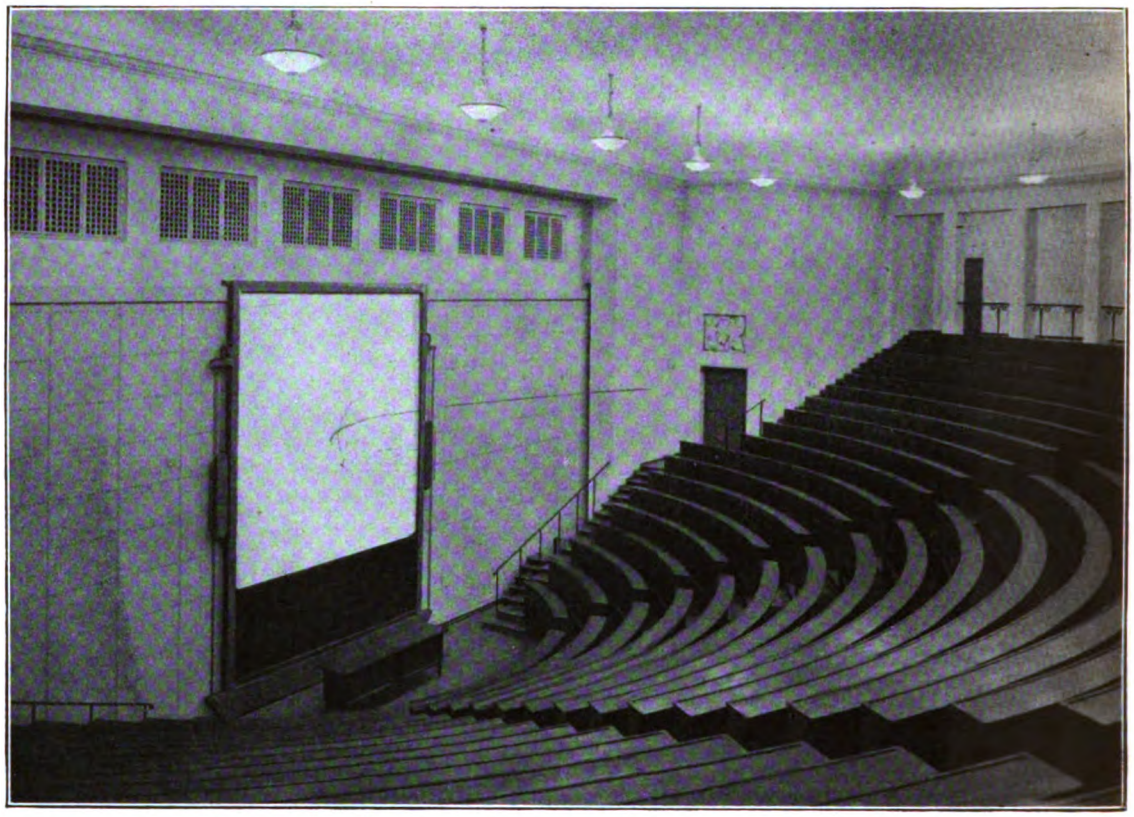


Fig. 14. Großer Physikhörsaal bei geschlossenen Schiebetüren.

zeitig hinter denselben in dem Demonstrationsraum die nächste Physikvorlesung vorbereitet wird. Für die nichtphysikalischen Vorlesungen und für die sehr häufigen Abendvorträge aller Art, die bei geschlossenen Schiebetüren abgehalten werden, kann vor den Schiebetüren eine Doppeltafel mit darüber befindlicher Projektionsfläche vorgezogen werden. Es steht bei solchen Vorlesungen und Vorträgen also nicht nur eine Tafel, sondern auch für stehende oder kinematographische Projektion eine Projektionsfläche zur Verfügung (Fig. 14).

Diese doppelte Verwendbarkeit des Hörsaals hat bisher nie die geringsten Schwierigkeiten ergeben. Da die Schiebetüren nicht vollkommen schalldicht sind, so wird man im Demonstrationsraum nicht gerade Versuche mit klatschenden Funken oder einem Lautsprecher machen, während im Zuhörerraum der Mathematiker liest.

Zum Hörsaal gehören ferner ein kleiner Raum (*P.R.* Fig. 11 u. 12) hinter der Galerie, der den Projektionsapparat für Diapositive und das Spiegelgalvanometer enthält, außerdem ein im allgemeinen von beiden Seiten abgeschlossener und verdunkelter Gang (vgl. Fig. 12) über dem Demonstrationsraum, der mit diesem durch Bodenlucken, mit dem Zuhörerraum durch große, vergitterte Öffnungen (Fig. 13 und 14) in Verbindung steht. Durch die Bodenlucken dieses Ganges, die über der Mittellinie des Experimentiertisches liegen, können irgendwelche Apparate, z. B. Foucaultsches Pendel, Lautsprecher zur Vorführung des Dopplereffekts oder Spulen zur Demonstration elektrodynamischer Kräfte aufgehängt werden. Eine möglichst vielseitige Verwendung des Ganges wird erleichtert durch einen elektrischen Anschluß, der zu den Schalttafeln des Experimentiertisches (vgl. S. 447) führt. Daß der Gang bei Hochschulfeiern, bei denen der große Physikhörsaal als Festraum dient, die Musikkapelle aufnimmt, erwähne ich nur der Vollständigkeit halber.

d) Demonstrationsraum (Fig. 10 und 12). Seine Grundfläche zerfällt in zwei Teile von verschiedenem Niveau, den Experimentiertisch mit dem Stein-Estrich (*ABCD* Fig. 10), der den Experimentiertisch nach beiden Seiten fortsetzt und um die Rückwand herumläuft — dieser Teil ist auf dem Niveau des Bodens im Vorbereitungszimmer — und den tieferen Teil (*EF* Fig. 10), in dem der Vortragende und sein Gehilfe während der Vorlesung sich aufhält; dieser Teil besitzt das Niveau des Bodens im Zuhörerraum. Die beiden seitlichen Fortsetzungen (Fig. 10: *A*, *D*)

Digitized by Google

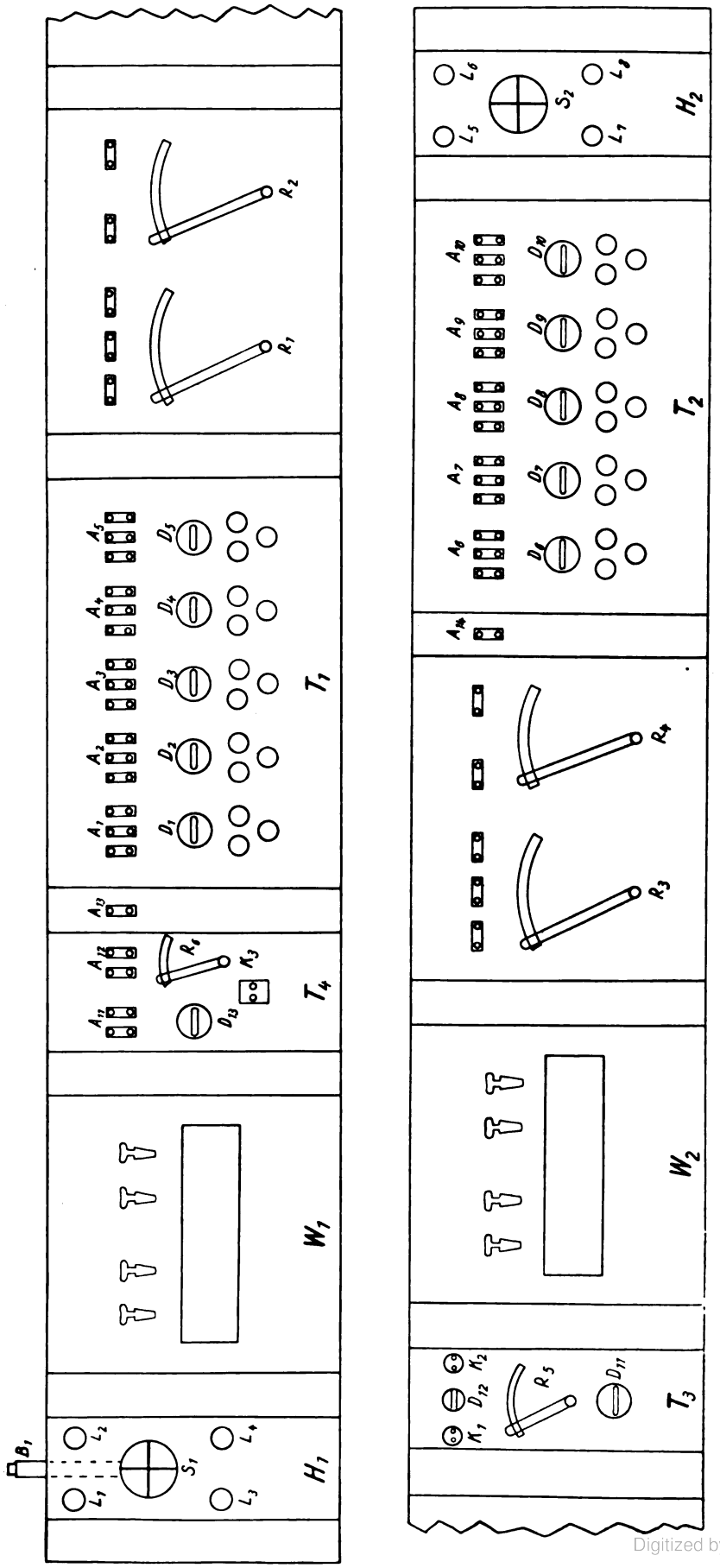


Fig. 15. Rückseite des Experimentiertisches im großen Physikhörsaal.

Digitized by Google

des Experimentiertisches sind sehr bequem zur Aufstellung von größeren Apparaten, für deren Grundfläche oder Gewicht der Experimentiertisch nicht ausreicht. Der auf demselben Niveau befindliche Teil (Fig. 10: BC) längs der Rückwand des Demonstrationsraumes war notwendig, um — unter Vermeidung des Wegs über den Experimentiertisch — Apparate vom Vorbereitungszimmer auf die Fortsetzung A des Experimentiertisches rollen zu können.

Ob man überhaupt einen Experimentiertisch oder die Methode ohne Experimentiertisch wählt, die meines Wissens O. Lehmann, Karlsruhe, in die Demonstrationstechnik eingeführt hat, ist zum großen Teil Sache des Geschmacks und der allgemeinen Anordnung des Hörsaals. Größten Wert habe ich aber im großen, wie im kleinen Physikhörsaal darauf gelegt, daß hinter dem Experimentiertisch nichts angebracht ist, was den Anblick der auf den Tisch aufgebauten Apparate stört (Fig. 13. Vgl. Fig. 16, 19, 20). Ich halte es für unrichtig, wenn man, wie es in vielen Instituten der Fall ist, die Wand hinter dem Experimentiertisch mit Schalttafeln, Meßinstrumenten, Wandbrettern, Abzügen, Skalen und ähnlichem bedeckt.

Der Hörsaaltisch (Fig. 15) enthält an beiden Hälften einen Wasseranschluß (W_1 und W_2) mit Ablaufbecken aus Ton und je zwei Doppelhähnen, ebenso die üblichen Gasanschlüsse, außerdem zwei Gasanschlüsse von erheblich größerem Querschnitt, um große Gasflammen betreiben zu können.

Die elektrische Ausrüstung des Hörsaaltisches ist, abgesehen von den üblichen Licht-Steckkontakten, aus Fig. 15 ersichtlich; sie stellt in ziemlich maßstäblicher Weise die dem Zuhörerraum abgewandte Seite des Hörsaaltisches dar. Von den beiden parallel geschalteten Schalttafeln T_1 und T_2 auf beiden Seiten liegen je die beiden äußersten Dreifachanschlüsse A_1, A_5, A_6, A_{10} dauernd an der Zentrale von 2×110 Volt Gleichspannung. Die drei übrigen Dreifach-Anschlüsse A_2, A_3, A_4 bzw. A_7, A_8, A_9[1]) sind die Endpunkte von unabhängigen Leitungen, die zu der Verteilertafel des Instituts (S. 455) führen. An sie kann irgendeine der im Institut, auch in irgendeinem Arbeitszimmer vorhandenen Niederspannungsquellen, z. B. Akkumulatoren, Nieder-, Mittel- und Hochfrequenzmaschine angeschlossen werden. Die Leitungen werden durch Drehschalter D_1—D_{10} an- bzw. abgeschaltet; diese haben vor anderen Schalterarten den hier besonders wichtigen Vorteil, daß sie sehr wenig Raum beanspruchen. Normalerweise können damit 60 Amp. abgeschaltet werden. Ich ziehe es aber bei stärkeren Strömen vor, die Schalter nicht unter Strom auszuschalten, sondern die Leitung durch einen besonderen, auf dem Tisch aufgestellten Ausschalter zu unterbrechen.

Jeder Anschluß (A_1—A_{10}) hat zwei starke Flügelklemmen zum Einklemmen von Drähten, keine Stecker. Es können infolge davon ebensogut dünne Drähte für Schwachstrom als sehr starke für Starkstrom untergeklemmt werden und es sind niemals Lockerkontakte zu befürchten. Meßinstrumente sind weder an dieser, noch an anderen Schalttafeln des Experimentiertisches vorhanden. Abgesehen von der Raum- und Geldfrage verbot sich ihre Anbringung schon deshalb, weil die Leitungen für alle möglichen Strom- und Spannungsarten und -Stärken benützt werden.

Von den beiden Kurbelwiderständen R_1, R_2 bzw. R_3, R_4, die je auf beiden Seiten des Tisches eingebaut sind, ist der eine (R_1 bzw. R_3) für schwächere, der andere (R_2 bzw. R_4) für stärkere Ströme bestimmt. Der erstere ist außerdem unmittelbar als Spannungsteiler für maximal 110 Volt eingerichtet.

Die kleine Schalttafel T_3 in der Mitte des Experimentiertisches enthält den Drehschalter D_{11} und den Regulierwiderstand R_5 für die Tischprojektion, den Schalter D_{12} für die Beleuchtung des Spiegelgalvanometers oben in der Projektionskammer, ferner Steckkontakte K_1 und K_2 für Licht- und akustische Signale zu der Projektionskammer; der letztere Anschluß ist für ein Telephon gedacht, aber bisher nicht benützt.

An der kleinen Schalttafel T_4 ist ein Starkstromstecker K_3, Regulierwiderstand R_6 und Drehschalter D_{13} für die Bogenlampe zur Projektion von Versuchen (vgl. S. 453). Es sind dort ferner zwei Anschlüsse, A_{11} und A_{12}, von denen der eine zu einem Paar Doppelklemmen an der einen schiefen Wand (CD Fig. 10)[1]) des Demonstrationsraumes, der andere zu einem ebensolchen in dem Durchgang über dem Demonstrationsraum (Fig. 12) führt. Verbindet man diese Anschlüsse durch kurze Leitungsschnüre mit der Schalttafel T_1 des Experimentiertisches, so können auf diese Weise der linken Fortsetzung des (CD Fig. 10) Experimentiertisches und dem Gang oberhalb des Demonstrationsraumes irgendwelche Stromarten zugeleitet werden. Dadurch werden viele Versuche sehr erleichtert.

An den beiden Enden des Experimentiertisches (H_1 und H_2) befinden sich die beiden parallel liegenden Vierfach-Anschlüsse für den Hochspannungsgleichstrom. Der im Innern des Experimentiertisches angebrachte Schalter wird

1) A_2—A_7, A_3—A_8, A_4—A_9 sind je parallel geschaltet.

1) An der anderen (AB Fig. 10) ist ein Starkstromanschluß, aber nur für die Zentrale mit 110 Volt Gleichstrom.

Digitized by Google

durch ein Schaltrad (S_1 bzw. S_2) bedient. Zwei rote Signallampen (L_3, L_4 bzw. L_7, L_8) zeigen an, ob der Schalter vom Hochspannungsraum aus unter Spannung steht. Zwei grüne Lampen (L_1, L_2 bzw. L_5, L_6) leuchten auf, wenn der Schalter die Anschlüsse ($B_1 \ldots$, $B_5 \ldots$) für den Experimentiertisch unter Spannung setzt. Fig. 15 zeigt einen solchen Anschluß (B_1). Wenn sie nicht gebraucht werden, werden sie (vgl. Fig. 15: H_2) herausgenommen und die Durchbohrungen der Tischplatte durch Metalldeckel verschlossen.

Die Anschlüsse A_{13} und A_{14} liegen parallel; von ihnen führt die Leitung zum Spiegelgalvanometer. Die Anschlüsse sowohl wie die Leitung sind besonders gut isoliert.

e) Beleuchtung. Der große Physikhörsaal besitzt keine Fenster, aber eine sehr kräftige Ventilationsanlage (drei Ventilatoren), die ausreicht, um in der Pause zwischen zwei aufeinander folgenden Vorlesungen die Luft im Hörsaal vollkommen zu erneuern. In den großen Physikhörsälen, in denen man auf eine ausgedehnte Verwendung der Projektion angewiesen ist, ist es meist so, daß der Physiker sofort, wenn er den Hörsaal betritt oder sehr bald nachher, alle Fenster verdunkeln läßt. Die einfache Überlegung, die zum fensterlosen Hörsaal führte, war die, daß der Physiker keine Fenster zu verdunkeln braucht, wenn der Architekt keine hineinbaut. Dabei soll dahin gestellt bleiben, ob es überhaupt möglich gewesen wäre, einen so großen Hörsaal mit Außenlicht genügend zu beleuchten. Jedenfalls war bei der gewählten Anordnung der Architekt in der Raumverteilung des Erweiterungsbaues viel freier, als wenn er auf eine genügende Außenbeleuchtung des Hörsaals hätte Rücksicht nehmen müssen. Für Physiker haben die fensterlosen Hörsäle außerdem den Vorteil, daß der Vortragende die Beleuchtung vollkommen in der Hand hat und insbesondere den Hörsaal völlig verdunkeln kann, ohne daß irgendwelche kleine Öffnungen die Dunkeladaption des Auges verhindern.

Die halb indirekte Deckenbeleuchtung besteht aus zwei Gruppen von 200-Watt-Lampen, und zwar einer Gruppe von fünf, einer von zehn. Die Gruppe von fünf Lampen kann durch einen festen Vorwiderstand stark geschwächt werden. Zur Bedienung der Beleuchtung sind sowohl im Demonstrationsraum, als an der Außenwand an der ersten Bankreihe im Zuhörerraum je drei Schalter vorhanden, einer für die Gruppe von zehn, einer für die Gruppe von fünf Lampen ohne Vorschaltwiderstand und einer für den Vorwiderstand zur Schwächung dieser Gruppen. An beiden Stellen sind auch die Schalter für die Galerie und Notbeleuchtung, von denen die letztere an der Akkumulatorenbatterie des Instituts liegt[1]). Für die Physikvorlesung ist die normale Hörsaalbeleuchtung diejenige von fünf Lampen (Fig. 13). Sie ermöglicht bequemes Lesen und Schreiben im Zuhörerraum. Bei den nichtphysikalischen Vorlesungen und bei Vorträgen werden wohl meist die beiden Lampengruppen eingeschaltet (Fig. 14), schon damit das auf der Wandtafel Geschriebene genügend sichtbar ist.

Die Beleuchtungskörper des Demonstrationsraums sind hinter dem Unterzug dieses Raumes (Fig. 12: U) untergebracht und deshalb vom Zuhörerraum aus (vgl. Fig. 13) nicht zu sehen. Zur normalen Beleuchtung dient eine Gruppe von 14 150-Watt-Lampen, deren Lichtstärke durch einen Vorwiderstand in sehr feinen Stufen bis auf Null geschwächt werden kann. Sollen Apparate oder Anordnungen auf dem Experimentiertisch direkt gezeigt werden, so wird eine nach unten gerichtete Beleuchtung von sechs 750-Watt-Lampen eingeschaltet (Fig. 13). Diese sehr helle Beleuchtung hat aus den bekannten physiologischen Gründen zur Folge, daß man selbst verhältnismäßig kleine Gegenstände[2]) auffallend gut sieht.

f) Projektion. Bei allen Arten der Projektion werden die Bilder auf die weiß getünchte Rückwand (Fig. 10: B—C) des Demonstrationsraumes entworfen, die von allen Sitzen im Zuhörerraum sehr gut zu sehen ist. Bekanntlich liefert eine weiß getünchte Wand im allgemeinen eine ausgezeichnete diffuse Reflexion; sie besitzt im vorliegenden Fall außerdem noch den Vorteil, daß der „Projektionsschirm" immer gebrauchsbereit steht, so daß nicht irgendwelche Projektionsschirme aufgestellt oder heruntergelassen werden müssen. Bei manchen, ungünstig gebauten Hörsälen sind abrollbare Projektionsschirme an den Seiten des Hörsaals nicht zu umgehen. Wenn dann aber auch noch als Material für die Schirme Leinwand oder Baumwolle verwendet wird, die wohl 50 Proz. durchläßt, so kann man wohl sagen, daß alle Bedingungen für eine schlecht sichtbare Projektion erfüllt sind.

Alle Projektionsapparate sind so lichtstark gewählt, daß der Hörsaal während der Projektion zum Lesen und Schreiben ausreichend beleuchtet werden kann (Gruppen von fünf Lampen s. o. u. Fig. 13). Nur in Ausnahmefällen, z. B. bei Autochrombildern, ist eine Abschwächung der Saalbeleuchtung (Vorwiderstand für die fünf Lampen s. o. oder völlige Verdunklung nötig; sonst wird immer im beleuchteten Hörsaal projiziert.

---

1) An der vorderen Wand der ersten Bankreihe im Zuhörerraum ist auch ein Stecker für die Lichtsignalleitung nach dem Projektionsraum.

2) Die Leidener Flaschen in Fig. 13 haben aber eine Höhe von 1,80 m.

Digitized by Google

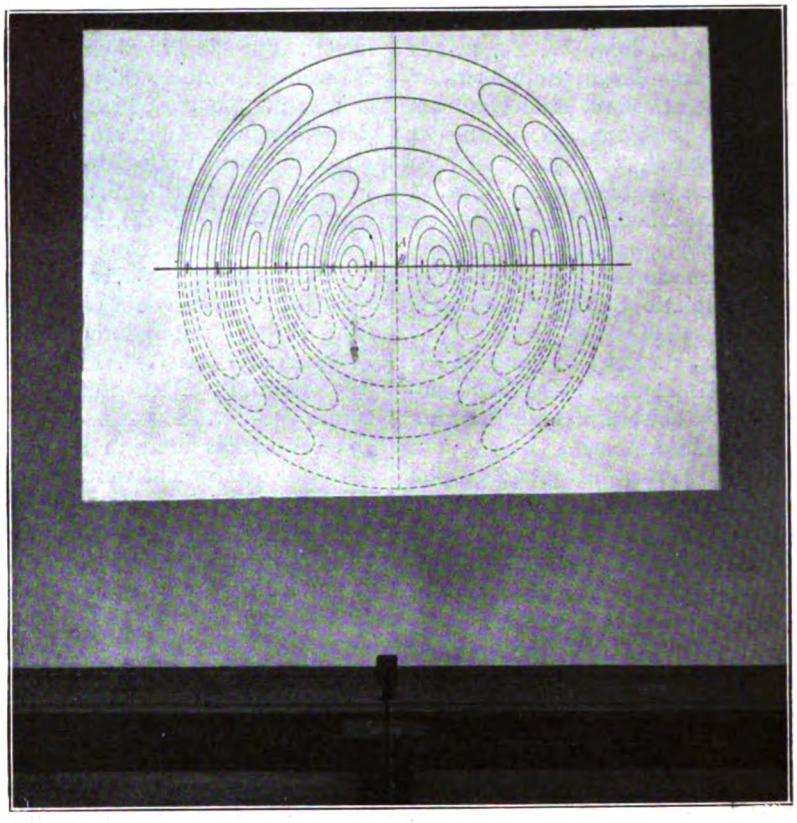


Fig. 16. Diapositivprojektion.

Der Projektionsapparat für Diapositive ist ein Leitzapparat mit dreifachem Kondensor und selbstregulierender Weulelampe für 25, auf kurze Zeit auch für 35 Amp. und einem gewöhnlichen achromatischen Linsenpaar von 60 cm Brennweite als Objektiv. Da Diapositive von höchstens 9×12 cm² projiziert werden sollen, so würde ein teures, gut korrigiertes Objektiv keinen Sinn gehabt haben. Die Abbildung durch die Linsen ist so gut, daß man bei der Projektion von Autochromplatten die einzelnen Körner des Farbfilters auf dem Schirm aus nächster Nähe scharf abgebildet sieht. Die Größe von 9×12 Bildern auf der Wand ist $3{,}80 \times 5{,}10$ m² (Fig. 16).

Mit demselben Projektionsapparat wird auch die Skala für das Spiegelgalvanometer projiziert (Fig. 17). Sobald vom Vortragenden die Lampe des Spiegelgalvanometers von unten eingeschaltet wird (Fig. 15 Schalter D_{12}), ist dies für den Lehrling, der den Projektionsapparat bedient, das Zeichen zur Projektion der Skala. Bei der ganzen Anordnung des Hörsaals wäre eine feste Skala nur auf der Rückwand des Demonstrationsraumes (Fig. 10: B—C) anzubringen gewesen. Sie würde die vielseitige Verwendung dieser Wand erheblich beeinträchtigt haben. Außerdem besitzt das Projizieren der Skala den Vorteil, daß man verschiedene Skalen (Nullpunkt in der Mitte der Skala oder auf einer Seite derselben) benützen und daß man den Lichtzeiger des Galvanometers durch Verschieben der Skala leicht auf Null stellen kann.

Die Anbringung einer Wandtafel auf der Rückwand des Demonstrationsraumes würde zu noch größeren Schwierigkeiten geführt haben, als diejenige einer Skala. Ich habe deshalb einer Anregung unseres Kollegen, Herrn von Dyck, folgend, auch die sonst übliche Wandtafel durch eine Projektion ersetzt. Sie ist genau so eingerichtet, wie die üblichen Apparate für die Projektion horizontaler Gegenstände (Fig. 18) und wurde von der Firma Carl Zeiss in Jena in ausgezeichneter Weise angefertigt. Die Lampe, die wegen der Unterbringung im Experimentiertisch selbstregulierend sein muß, ist eine Weulelampe für 25 Amp., das Projektionsobjektiv ein Zeiss-Projektions-Tessar von 21 cm Brennweite und dem Öffnungsverhältnis f: 4,5; der Spiegel S_2 oberhalb desselben ist auf der Vorderseite versilbert, der Spiegel S_1 auf der Rückseite.

Daß die Wärmewirkung der Bogenlampe im Experimentiertisch unschädlich gemacht werden

Digitized by Google

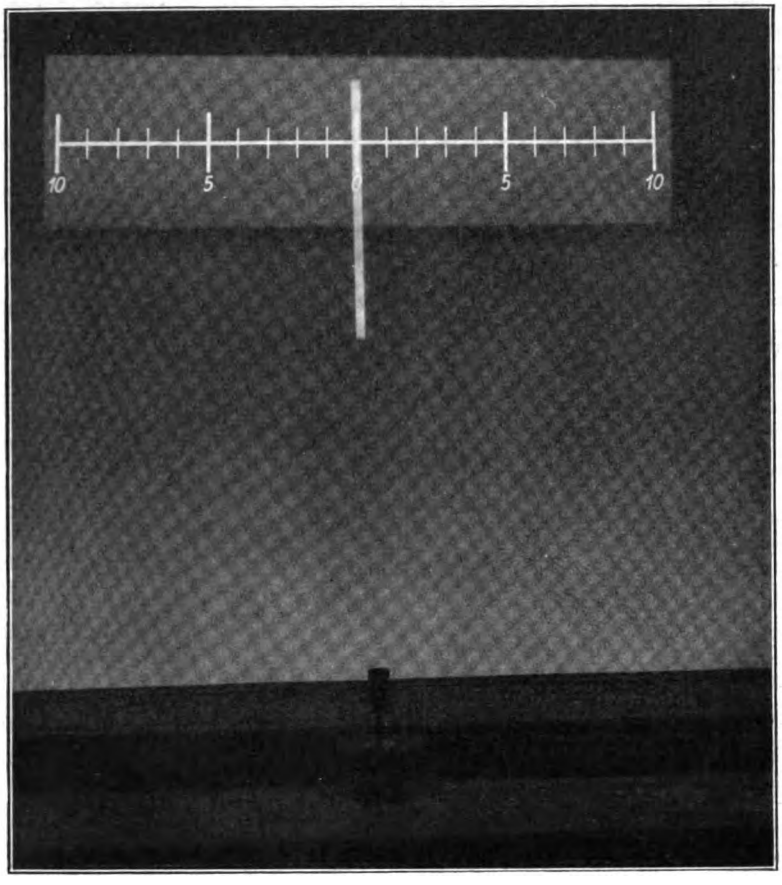


Fig. 17. Skalenprojektion.

muß, war von vornherein klar. Es wurde deshalb über der Bogenlampe ein System von Metallröhren angebracht, durch das man während der Vorlesung etwas Wasser durchströmen läßt. Nicht erwartet wurde, daß die nitrosen Gase Schwierigkeiten machen würden. Sie werden natürlich bei jeder Bogenlampe entwickelt, aber bei der gewöhnlichen Aufstellung im Zimmer diffundieren sie und werden dadurch bis zur Unschädlichkeit verdünnt. Bei der Schreibprojektion ist die Diffusion beschränkt; die nitrosen Gase gelangten infolge davon durch Undichtigkeiten des Tisches oder der Tischtüre in solcher Konzentration zu dem Vortragenden, daß auf die Dauer eine Schädigung der Gesundheit zu befürchten war. Schließlich wurde dadurch wirksam abgeholfen, daß aus dem Tischteil, in dem sich die Lampe befindet, ein Rohr von 10 cm Durchmesser in den schmalen Gang (Fig. 10: *H—I*) hinter dem Demonstrationsraum geführt und vor der Mündung des Rohres ein kleiner Ventilator aufgestellt wurde, der durch einen Schalter am Experimentiertisch eingeschaltet werden kann.

Geschrieben wird auf Glasplatten, die auf dem kleinen Pult (Fig. 18) horizontal liegen, und zwar mit schwarzer oder farbiger Tinte. Von der beim gewöhnlichen Gebrauch blau aus der Feder fließenden schwarzen Tinte wird ein Vorrat längere Zeit dem Licht ausgesetzt, um sofort möglichst schwarz zu fließen, und durch Durchleiten von Luft etwas eingedickt. In die Glasplatten ist ein Koordinatensystem eingeätzt, es muß — eine einfache Aufgabe der projektiven Geometrie — so gezeichnet sein, daß es bei der Projektion auf der Wand rechtwinkelig erscheint (Fig. 19). Die Glasplatten werden vorbereitet, indem man sie in eine 0,5 proz. Gelatinelösung taucht und nach dem Gebrauch im heißen Wasser abwäscht. Statt dessen kann man auch die unpräparierten Glasplatten genau so behandeln, wie man es bei Pausleinen oder Pauspapier macht, um das Zeichnen darauf zu erleichtern. Das Material dazu ist in den Papierhandlungen z. B. unter dem Namen Piccolo Präparator erhältlich.

Voraussetzung für eine solche Schreibprojektion ist natürlich ein genügender Abstand zwischen Projektionsapparat und Wand. Er beträgt im Hörsaal etwa 4 m.

Digitized by Google

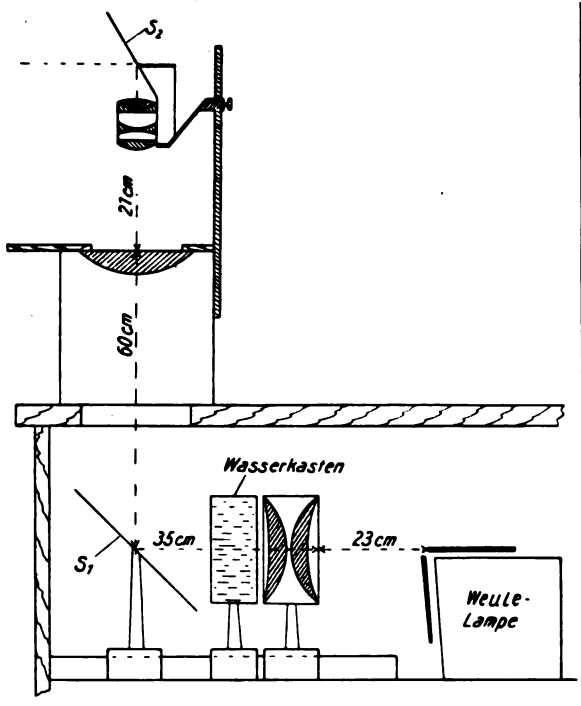


Fig. 18. Schnitt durch die Tischprojektion.

Ich habe mit der Schreibprojektion die besten Erfahrungen gemacht. Das Schreiben und besonders Zeichnen auf der Glasplatte ist zwar entschieden weniger angenehm, als auf einer Tafel. Aber man gewöhnt sich daran sehr rasch. Sehr günstig zumal in dem großen Hörsaal ist, daß man während des Schreibens immer in der Richtung der Zuhörer spricht. Ein Vorteil ist ferner, daß man eine praktisch unbegrenzte Schreibfläche zur Verfügung hat, indem man eben die Glasplatte so oft wechselt, als es nötig ist, ebenso daß man irgend etwas aus einer früheren Vorlesung stets wieder vorlegen kann, wenn man die betreffende Platte aufbewahrt.

Außer seinem eigentlichen Zweck dient der Tischapparat auch dazu, um auf eine beliebige Stelle an der Rückwand des Demonstrationsraumes horizontale oder vertikale Skalen zu projizieren, wenn die Bewegung irgendeines Lichtzeigers oder eines Gegenstandes im Schattenriß gezeigt werden soll. Er ist auch sehr bequem für alle diejenigen Versuche, für die man sonst Horizontalprojektion verwendet, z. B. zur Projektion von magnetischen Kraftlinien, von hydro-dynamischen Strömungsbildern usw. Sehr gut eignet er sich auch, wenn das Objektiv abgenommen ist,

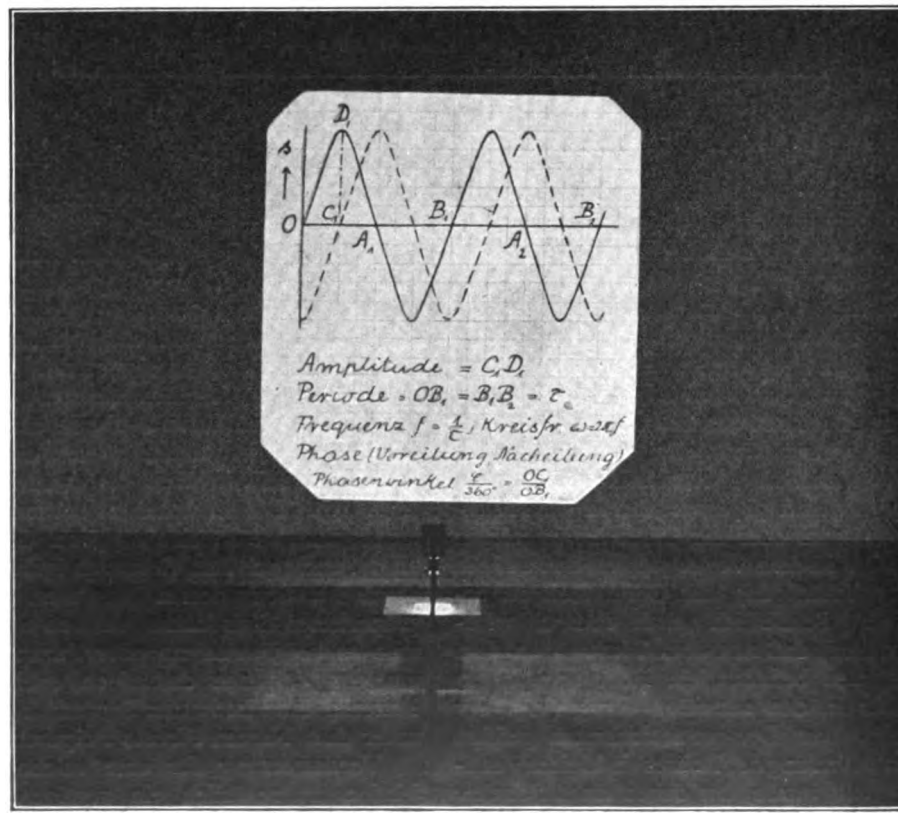


Fig. 19. Ersatz der Tafel durch die Tischprojektion.

Digitized by Google

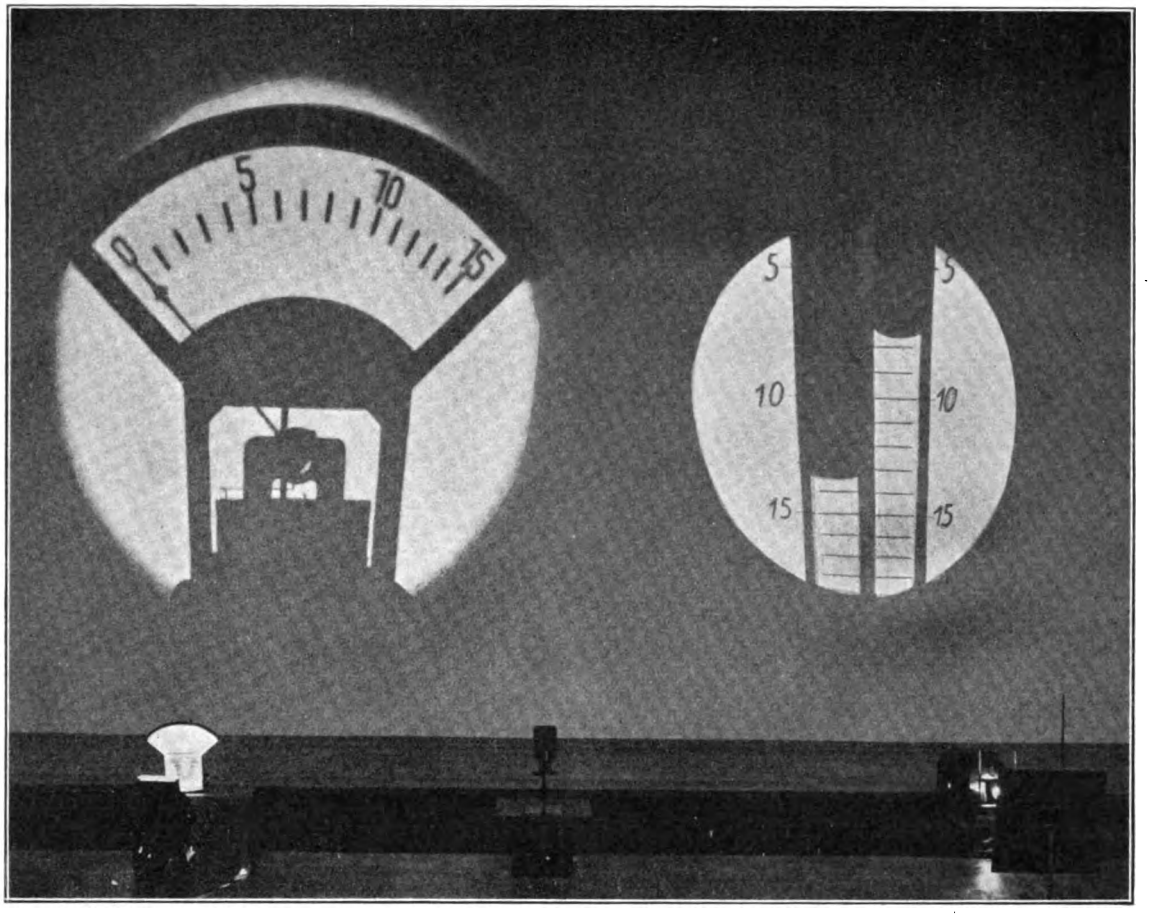


Fig. 20. Rechts: Projektion eines Manometers. Links: Schattenriß eines Drehspulinstruments.

bei völlig verdunkeltem Hörsaal zur Darstellung des Tyndall-Kegels bei Nebelbildung in einem großen Glaskolben oder der Fluoreszenz in Dämpfen oder Flüssigkeiten. Nimmt man auch noch die obere Kondensorlinse ab und setzt einen z. B. unter 45^0 geneigten Spiegel auf, so erhält man ein für optische Versuche bequemes, horizontales Strahlenbündel. Bei all diesen Verwendungsarten ist von großem Vorteil, daß aus dem lichtdichten Tisch durchaus kein störendes Nebenlicht herauskommt.

Für die Projektion von vertikalen Apparaten und Versuchsanordnungen wird eine Bogenlampe benützt, die unmittelbar an die kleine Schalttafel T_4 (Fig. 15. Stecker K_3) des Experimentiertisches angeschlossen werden kann. Ihr Kondensor zeigt dabei gegen die Zuhörer. Vor demselben sind die Apparate, die projiziert werden sollen, z. B. Flüssigkeitsmanometer (vgl. Fig. 20 rechts) oder Elektrometer aufgestellt und davor das Projektionsobjektiv. Wenn die Anordnung erklärt ist, wird vor die Projektionslinse und möglichst weit weg von ihr ein Spiegel von regelbarer Neigung und Höhe gestellt, der das Bild auf die Rückwand des Demonstrationsraumes bringt (vgl. Fig. 20 rechts). Auch die episkopische Projektion von Gegenständen, z. B. eines Zungenfrequenzmessers oder die Projektion der Farben dünner Plättchen im reflektierten Licht, ist in ähnlicher Weise möglich; der Spiegel fällt natürlich in diesem Fall weg.

Da die Apparate meist nicht so groß gebaut werden können, um in einem so großen Hörsaal direkt gezeigt zu werden, so muß ausgedehnter Gebrauch von der Schattenprojektion und zwar ebenfalls auf die Rückwand des Demonstrationsraumes gemacht werden. Als Beispiel gibt die linke Seite von Fig. 20 den Schattenriß eines Drehspulstrommessers, dessen Papierskala durch eine solche aus Glas ersetzt wurde.

IV. Dach.

Auf dem flachen Teil des Daches (Fig. 12: A—B) sind zwei kleine Masten von etwa 4 m Höhe aufgestellt, die die Anbringung einer kleinen Antennenkapazität gestatten. Bisher wurde

Digitized by Google

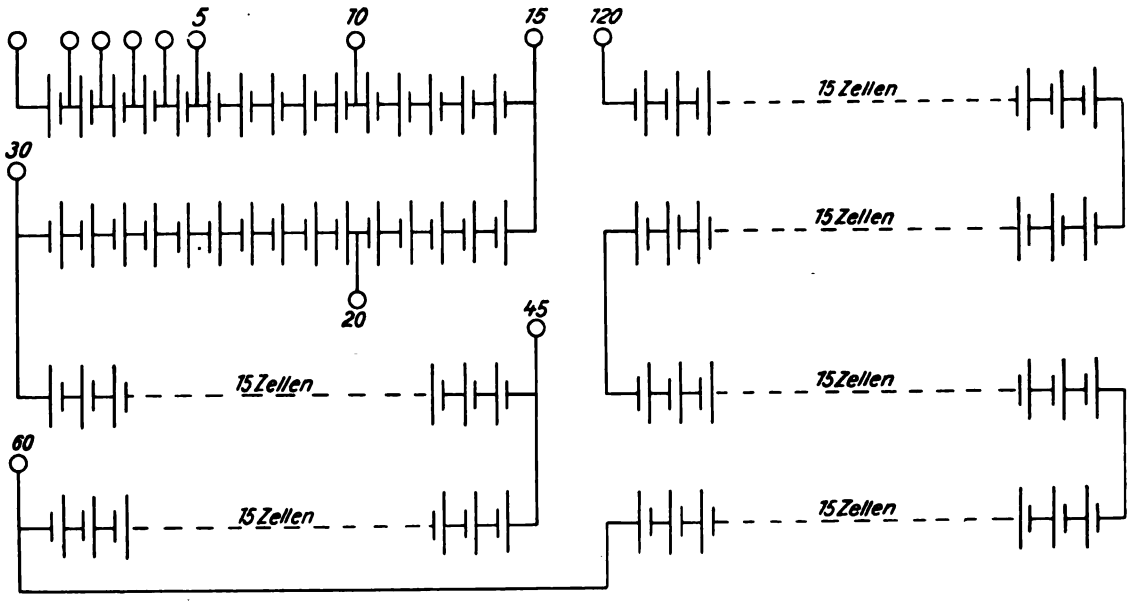


Fig. 21. Schaltungsschema der Akkumulatorenbatterie.

das Dach hauptsächlich für akustische Versuche, insbesondere die Prüfung von Apparaten für raumakustische Arbeiten benützt. Dafür bietet das Dach den großen Vorteil, daß es frei ist von irgendwelchen störenden Reflexionen, wie sie auch in Zimmern mit starker Wanddämpfung stets vorhanden sind. Die Reflexion am Boden (Dach) selbst kann in bekannter Weise leicht umgangen werden.

Für die akustischen Versuche, bei denen es sich empfiehlt, die größten Teile der Hilfsapparate im Kellergeschoß aufzustellen, wurde das Dach mit dem großen Zimmer (Fig. 1: 4) im Kellergeschoß durch acht wetterfeste Leitungen verbunden, die oben auf dem Dach und unten im Zimmer in eine ganz einfache Schalttafel endigen.

V. Die elektrische Anlage.

A. Die Niederspannungsquellen. 1. Die Gleichstromzentrale der Technischen Hochschule.

Wo es irgend möglich ist, wird auch bei den Demonstrationsversuchen in der Vorlesung die Gleichstromzentrale von 2×110 Volt verwendet. Für Messungen ist sie nur ungefähr von 10 Uhr nachts bis früh morgens brauchbar, da bei Tag die Spannung zu sehr schwankt.

2. Die Akkumulatorenbatterie (Fig. 1: 16a). Sie besteht aus 120 Zellen Type *C* 10 der Varta Akkumulatorenfabrik für 363 Amp. Stunden und einem maximalen Entladestrom von 90 Amp. Die Zellen sind in Gruppen nach dem Schema Fig. 21 angeordnet; zwischen je zwei Gruppen führt eine Verbindungsleitung zur Verteilertafel (vgl. S. 455f.).

3. Das Gleichstrom-Ladeaggregat der Siemens-Schuckert-Werke (Fig. 1: 8 bei *C*). Es ist in feinen Stufen regelbar zwischen Null und $\pm$ 110 Volt. Der Generator kann allein oder in Serie oder gegen die Akkumulatorenbatterie auf die Verteilertafel des Instituts geschaltet werden, so daß eine in sehr feinen Stufen regelbare Gleichspannung zwischen Null und 330 Volt bei etwa 90 Amp. zur Verfügung steht.

4. Gleichstrommotor-Drehstromgenerator für normal 50 Perioden von Brown, Boveri & Co. (Fig. 1: Maschinenraum 8 bei *E* und Fig. 2 in der Mitte). Spannung in feinen Stufen regulierbar zwischen 20 und 260 Volt, maximaler Strom 92 Amp.

5. Gleichstrommotor-Mittelfrequenzgenerator (Fig. 1: Maschinenraum 8 bei *D*) für normal 500 Perioden in vertikaler Anordnung (A. E. G.). Der Generator besitzt zwei Gruppen von Ankerspulen, maximale Spannung jeder Gruppe 220 Volt, maximaler Strom 22,7 Amp. Die Frequenz ist kontinuierlich regelbar zwischen 250 und 600/Sek.

6. Gleichstrommotor-Hochfrequenzgenerator (Fig. 1: Maschinenraum 8 bei *F*), Motor der Siemens-Schuckert-Werke, Generator der Firma C. Lorenz A.-G., Berlin-Tempelhof (Fig. 2 rechts). Die Maschine besitzt Schmidt'sche automatische Tourenregulierung. Die Erregung des Motors liegt dauernd an 220 Volt Akkumulatorenbatterie oder Gleichstromzentrale. Der Motoranker kann an 110 oder 220 Volt Gleichstromzentrale oder auch an irgendeine Spannung der Akkumulatorenbatterie angelegt werden. Infolge davon kann

Digitized by Google

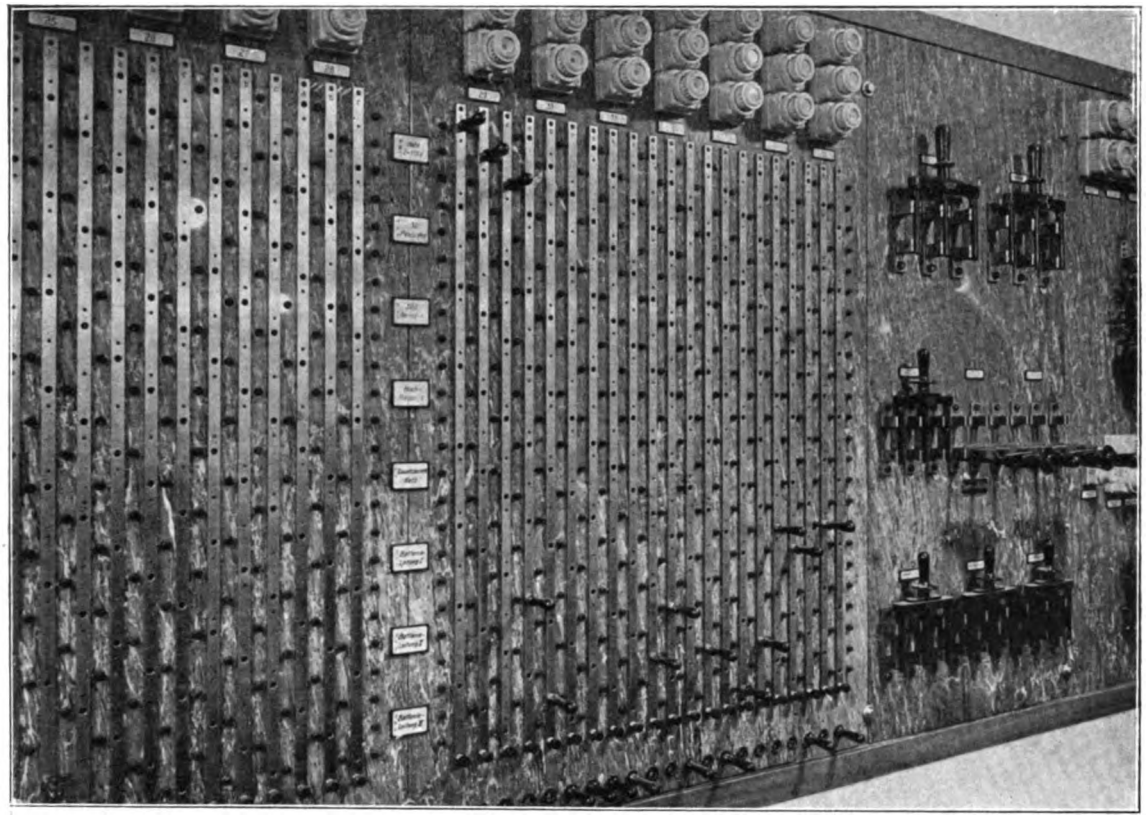


Fig. 22. Ein Teil der Niederspannungs-Verteilertafel.

die Frequenz der Maschine auf die verschiedensten Frequenzstufen eingestellt und innerhalb jeder Stufe fein reguliert werden, wenn man die automatische Tourenregulierung ausschaltet. Bei einer Drehzahl von 3000/Min. ist die Frequenz der Maschine 8000/Sek., die maximale effektive Spannung 390 Volt, der zulässige Strom 25,6 Amp.

B. Die Verteilertafel (Linienwähler) für Niederspannung. Die große Niederspannungs-Verteilertafel (Fig. 22 und Fig. 1 Maschinenraum 8 bei *A*—*B*), die in ausgezeichneter Weise von der Firma Siemens & Halske ausgeführt wurde, hat horizontale Schienen für die oben angeführten Stromquellen, vertikale für die Leitungen des Institutsnetzes. Die Verbindung zwischen den horizontalen und vertikalen Schienen wird durch federnde Stöpsel hergestellt. Von der Akkumulatorenbatterie sind einzelne Gruppen (vgl. Fig. 21) zu einem besonderen Teil der Verteilertafel geführt, mit der neun horizontale Schienen durch Stöpsel verbunden werden können. Die Verteilertafel würde zu hoch geworden sein, wenn man ebenso viele horizontale Schienen als Akkumulatorengruppen hätte vorsehen wollen.

Besonderer Wert wurde darauf gelegt, daß die vertikalen Schienen des Institutsnetzes je mit einer Anschlußklemme (in Fig. 22 unten an jeder Vertikalschiene) ausgerüstet wurden. Ich hatte solche schon bei der Verteilertafel des alten Instituts anbringen lassen und sie waren dort sehr viel benützt worden. Der Zweck ist einmal der, die Schalttafeln der einzelnen Zimmer miteinander zu verbinden, so daß man also in einem Zimmer oder auch im Hörsaal den Strom irgendeiner fahrbaren Maschine, die irgendwo im Institut steht, erhalten kann.

Diese Klemmen haben auch noch eine andere Verwendung. Die Erregungen aller Generatoren und ebenso ihrer Motoren sind mit den Klemmen eines ganz kleinen Schaltbretts an der Wand (Fig. 1: Maschinenraum 8 bei *G*) verbunden. Schließt man diese Klemmen durch Leitungsschnüre an die Klemmen der Vertikalschienen an der Verteilertafel an, so kann von jedem Zimmer oder vom Hörsaal aus die Drehzahl und Spannung irgendeines Motorgenerators geregelt werden.

Möglich ist ferner, durch eine Umschaltung die Motoren aller Motor-Generatoren statt an die Gleichstromzentrale an die Akkumulatorenbatterie zu legen, wenn die Messungen eine größere Konstanz erfordern. Diese Schaltungen (Rege-

Digitized by Google

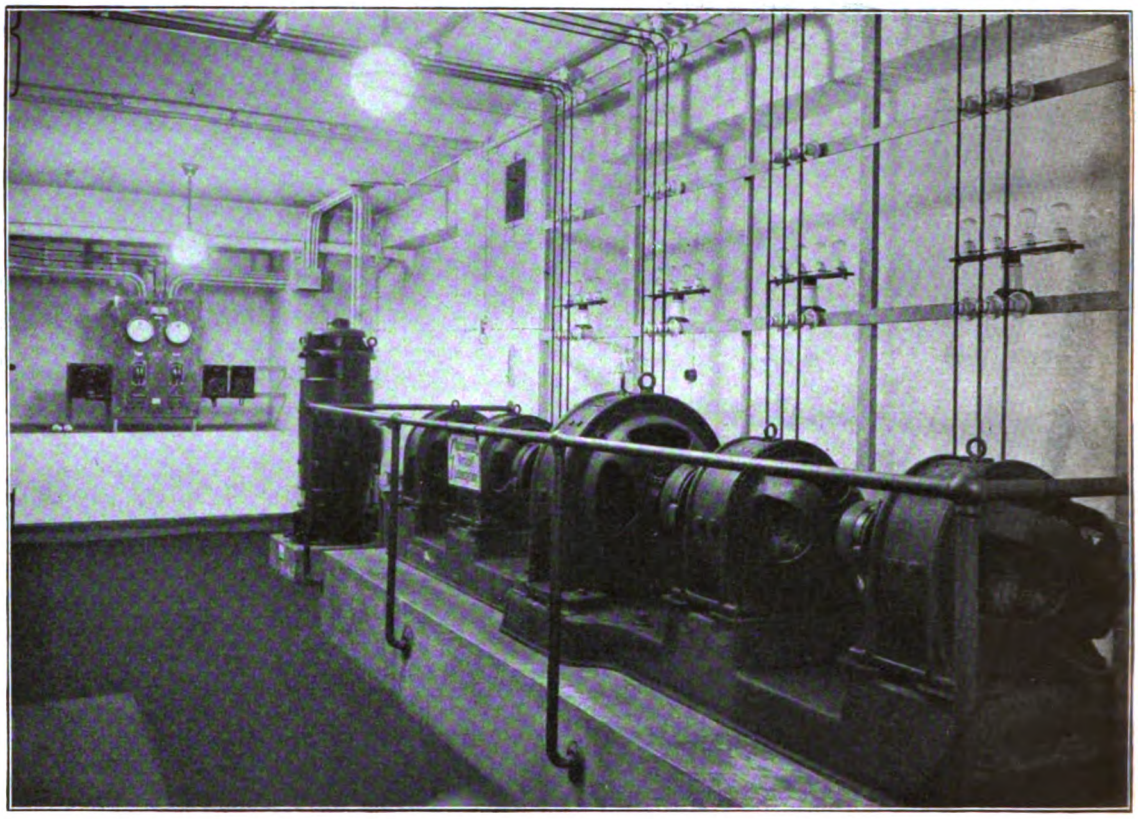


Fig. 23. Hochspannungs-Gleichstrommaschinen.

lung der Maschinen von den Zimmern aus, Anschluß der Motoren an die Akkumulatorenbatterie) sind nicht so unmittelbar — aber immerhin in wenigen Minuten — zu machen, wie etwa die Schaltung irgendeiner Maschine auf ein Zimmer. Würde man die Verteilertafel so eingerichtet haben, daß solche Umschaltungen unmittelbar durch Stöpsel an derselben bewerkstelligt werden können, so würde sie sehr teuer und kompliziert geworden sein. Ich wollte, daß die Verteilertafel für den normalen Zweck so einfach und übersichtlich als möglich — „foolproof" — sein sollte und wollte lieber in Kauf nehmen, daß dadurch ein abnormaler Gebrauch etwas weniger einfach wird.

C. Leitungen und Schalttafeln für Niederspannung. Die Leitungen von der Verteilertafel zu den Arbeitszimmern und Hörsälen sind im allgemeinen Freileitungen, je drei Leitungen auf einem gemeinsamen Isolator (vgl. Fig. 4). Sie sind für 100 Amp. berechnet.

Zu den Schalttafeln in den Arbeitszimmern (Fig. 4), an denen weder Sicherungen noch Meßinstrumente angebracht sind, führen je drei Dreifachleitungen, im ganzen also neun Leitungen; von diesen gehört eine Dreifachleitung dem betreffenden Arbeitszimmer allein, eine zweite Dreifachleitung ist einer kleinen Zahl von Zimmern gemeinsam, z. B. den Zimmern 1, 2, 3 (Fig. 1). Sie ist zum Anschluß von Drehstrom gedacht; es kann aber jede auf der Verteilertafel des Instituts vorhandene Stromart angeschlossen werden. An der dritten Dreifachleitung liegt eine größere Reihe von Zimmern. Sie ist normalerweise an die Gleichstromzentrale angeschlossen, kann aber auf der Verteilertafel auch an irgendeine andere Stromquelle gelegt werden.

An der Verteilertafel des Instituts können dadurch, daß an irgendeiner Dreifachleitung zum Teil mehrere Zimmer liegen, unmöglich Schwierigkeiten entstehen. Jede Dreifachleitung, gleichgültig, ob an ihr nur ein oder mehrere Zimmer liegen, hat nur eine Nummer an der Verteilertafel und drei Anschlußstöpsel (vgl. Fig. 22). Ist also eine solche Leitung schon an irgendeine Stromquelle angeschlossen, so fehlen einfach die nötigen Stöpsel, um eine zweite Stromquelle auf dieselbe Leitung zu legen.

D. Gleichstrom-Hochspannungsanlage (Fig. 1: 7). 1. Stromquellen. Für Gleichstrom über 500 Volt stehen im Hochspannungsraum: 1. ein Gleichstrom (220 Volt-)Motor —

Digitized by Google

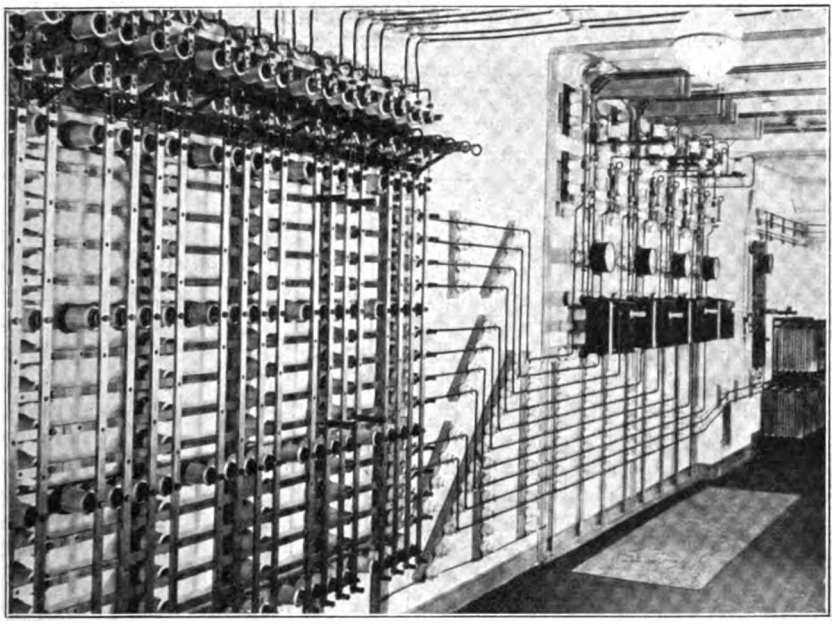


Fig. 24. Hochspannungs-Verteilertafel.

Gleichstromgenerator für maximal 750 Volt, 20 Amp. (A. E. G.) (stehende Anordnung im Hintergrund von Fig. 23); 2. ein Gleichstrommotor (220 Volt) für 23,5 kW, damit direkt gekoppelt und auf gemeinsamer Grundplatte vier Generatoren für je normal 600 Volt, 10 Amp. (Fig. 23 rechts). Die vier Generatoren haben Eigenerregung, so daß also innerhalb jeder Maschine nicht mehr als die normale Spannung auftreten kann; sie müssen aber infolge der Eigenerregung voneinander und von der Grundplatte isoliert sein. Parallel zu jedem Generator liegt ein kleines Drehspulvoltmeter (Fig. 24 rechts) und als Schutz gegen Überspannungen je drei in Reihe geschaltete Glühlampen (Fig. 24). Von jedem Generator sind zwei Leitungen nach der Hochspannungsverteilertafel geführt. Dort könnensie einzeln oder mehrere in Reihe auf das Hochspannungsnetz des Instituts geschaltet werden. Zwischen jedem Generator und der Verteilertafel kann ein Silit-Widerstand eingeschaltet werden, der den Strom bei normaler Erregung der Maschine auf etwa 0,1 Amp. begrenzt. Er wird durch einen Schalter kurz geschlossen, wenn stärkerer Strom entnommen werden soll. Der Gedanke war, in den Fällen, in denen nur ganz geringer Strom nötig ist z. B. bei Gasentladungen, die Gefahr der Hochspannung wenigstens durch Strombegrenzung zu mildern. — Auch der Motor der Hochspannungsmaschine kann statt durch Zentralen-Strom durch Akkumulatoren betrieben werden.

2. Die Verteilertafel im Hochspannungsraum Fig. 24), die von Herrn Hauptkonservator Kelber projektiert und von den Elektrikern der Hochschule ausgeführt wurde, ist in der Anordnung ebenso wie die Niederspannungs-Verteilertafel; die Ausführung ist aber mit Rücksicht auf die viel höheren Spannungen natürlich verschieden.

Die Verteilertafel besitzt sechs horizontale Schienenpaare, vier davon gehören zu den vier Generatoren des großen Hochspannungsaggregats, die fünfte zu der 750-Volt-Maschine, die sechste ist noch frei. Die 20 Vertikalschienen führen zu den zwei Hörsälen und den Arbeitszimmern, und zwar liegen diese letzteren an drei Vierfachleitungen. Ohne Hochspannungsanschlüsse sind nur die Arbeitszimmer Nr. 13 und 14 (Fig. 1) und diejenigen an der Arcisstraße (Fig. 1: 15—17).

Die Hochspannungsanschlüsse (Fig. 5) in den Zimmern sind über Reichhöhe angebracht und nur durch eine Schaltstange mit geerdetem Handgriff zu bedienen. Rote Signallampen zeigen an, wenn auf der Hochspannungs-Verteilertafel die betreffende Leitung an eine Hochfrequenzmaschine angeschlossen wird.

Das Material für die Hochspannungsleitungen ist Spezialgummiader-Leitung. Sie sind etwa für 6000 Volt isoliert. Diese Isolierung der Leitungen selbst gestattet ihre Verlegung in genau derselben Weise, wie diejenige von Niederspannungsleitungen.

Wir haben uns manchmal die Frage vorgelegt, was wir heute, nachdem wir die Erfahrung mit dem Institut haben, ändern würden, wenn es noch einmal gebaut werden müßte. Abgesehen

Digitized by Google

von Kleinigkeiten, über die man außerdem noch sehr verschiedener Meinung sein kann, ist bei solchen Besprechungen der Institutsangehörigen nie ein wirklicher Mißstand herausgekommen. Insbesondere hat sich die Anordnung des großen Physikhörsaals sehr gut bewährt. Sie stellt jedenfalls eine brauchbare Lösung der schwierigen Aufgabe eines physikalischen Hörsaals für 800 bis 900 Zuhörer mit der oben erwähnten erschwerenden Nebenbedingung dar. Vielleicht gibt es gar nicht so sehr viele brauchbare Lösungen dieser Aufgabe. Denn wenn einmal eine Zuhörerzahl von ungefähr 400 überschritten ist, wachsen die Schwierigkeiten mit zunehmender Zuhörerzahl außerordentlich stark an.

Zum Schluß möchte ich allen denen danken, die sich um das Zustandekommen des Instituts verdient gemacht haben: Dem Bayerischen Landtag, dem Bayerischen Staatsministerium für Unterricht und Kultus, dem Rektor der Technischen Hochschule während der kritischen Zeit, Herrn W. von Dyck, dem Erbauer Herrn G. Bestelmeyer, ebenso den Herren Bauamtmann Loibl und Architekten Bäßler. Besonderen Dank schulde ich auch Herrn Architekt Fischer vom Baubüro für die Erweiterungsbauten der Technischen Hochschule und Herrn Hauptkonservator Kelber, die sich mit großer Hingabe und größtem Geschick der erstere der Einrichtung des Instituts, der letztere der elektrischen Anlage angenommen haben.

Es drängt mich ferner, denen meinen Dank auszusprechen, die zur Ausrüstung des Instituts mit Maschinen und Apparaten beigetragen haben, sei es durch Bewilligung von Mitteln oder durch Stiftung von Apparaten oder durch Nachlaß an den normalen Preisen oder auch durch Zuwendung von Mitteln oder Apparaten für spezielle Forschungsarbeiten, durch die erst ein wissenschaftliches Arbeiten im Institut ermöglicht wurde: in erster Linie dem Bund der Freunde der Technischen Hochschule, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Helmholtz-Gesellschaft, der Bayerischen Elektrizitäts-Gesellschaft in Landshut, der I. G. Farbenindustrie A.-G. in Ludwigshafen, der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen in Höllriegelskreuth bei München, C. Lorenz A.-G. in Berlin-Tempelhof, Siemens & Halske A.-G. in Berlin-Siemensstadt, den Siemens-Schuckert-Werken A.-G. in Nürnberg, der Firma Dr. Alexander Wacker, Gesellschaft für elektrochemische Industrie in München und Carl Zeiss in Jena.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, März 1929[1]).

1) Herrn Prof. Dr. von Angerer danke ich bestens für die Anfertigung der photographischen Aufnahmen in dieser Beschreibung.

Energiegleichung zur Berechnung des Widerstandes und der Fallgeschwindigkeit von Steinen im Wasser.

Von Felix M. Exner.

Gelegentlich einer Anfrage des Wasserbau-Professors Nishi aus Japan, der die Stoßkraft von Steinen kennen wollte, die über eine Wehr ins Flußbett hinabfallen, habe ich im Anschluß an eine frühere Arbeit[1]) die Beschleunigungsgröße der Fallgeschwindigkeit eines festen Körpers in Flüssigkeit berechnet, und zwar auf Grund einer einfachen theoretischen Energiegleichung ohne Berücksichtigung der sonst meist benutzten empirischen Reibungskoeffizienten. Die so berechneten Werte der Fallgeschwindigkeit und des Widerstandes der Flüssigkeit gegen den bewegten Körper sind der Größenordnung nach ziemlich richtig. Die theoretische Berechnung ist sehr einfach, aber mit der alten und immer wiederkehrenden hydrodynamischen Theorie nicht vereinbar, die besagt, daß eine Kugel, die sich reibungslos in einer Flüssigkeit bewegt, keinen Widerstand erhält. Man hat meist vorausgesetzt, daß der tatsächliche Widerstand, der regelmäßig auftritt, eine Reibungswirkung ist. Ich habe aber den Eindruck, daß die hier benutzte Energiegleichung gegen jene Theorie spricht.

Ein fester Körper in symmetrischer Gestalt (z. B. Kugel oder Zylinder) mit einem spezifischen Gewicht σ, das größer ist als jenes der Flüssigkeit, ϱ, möge in dieser Flüssigkeit fallen. Sei V das Volumen des Körpers, v seine Fallgeschwindigkeit zu einer gewissen Zeit, so ist seine lebendige Kraft gegeben durch $\frac{\sigma V v^2}{2}$. Nun soll der Körper um ein Stückchen h herabsinken, wobei h als vertikale Dimension des Körpers angesetzt wird (bei einer Kugel vom Radius r ist z. B. $h = 2r$; bei einem Zylinder ist h dessen Höhe). Bei diesem Herabsinken wird die potentielle Energie der Lage verkleinert, und zwar im Betrage von $V(\sigma - \varrho)\, g h$. Zugleich muß bei dem Sinken des Körpers um die Höhe h eine Flüssigkeitsmasse vom gleichen Volumen V von der Lage unterhalb des Körpers nach oben geschafft werden. Hierfür ist eine lebendige Kraft nötig, die einen Teil der lebendigen Kraft des Körpers verbraucht. Bei der Fallgröße h hat sie den Wert $V\varrho \frac{v_w^2}{2}$ wobei v_w die mittlere Geschwindigkeit des Aufströmens der Flüssigkeit beim Abfallen des Körpers bedeutet.

1) Über die Aufstiegsgeschwindigkeit von Luftblasen im Wasser; Physik. Zeitschr., 28. Jahrg. 1927, S. 825.

Digitized by Google

Um nun die lebendige Kraft des Körpers nach dem Abfall h festzustellen, braucht man nur die anfängliche lebendige Kraft um die Abnahme der potentiellen Energie zu vergrößern und hiervon die lebendige Kraft der Flüssigkeit abzuziehen; ist v' die Fallgeschwindigkeit des Körpers nach dem Abfall h, so ergibt sich:

$$\frac{\sigma v'^2}{2} = \frac{\sigma v^2}{2} + (\sigma - \varrho) g h - \frac{\varrho v_w^2}{2}.$$

Die Größe v' ist $v + \frac{dv}{dz} h$; somit wird

$$\sigma h v \frac{dv}{dz} = (\sigma - \varrho) g h - \frac{\varrho v_w^2}{2}\ ^{1}).$$

Unter v_w ist im allgemeinen eine größere Aufströmungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit anzunehmen als die Fallgeschwindigkeit des Körpers v; denn die Flüssigkeit muß um die feste Masse von unten nach oben herumströmen. Für eine Kugel haben wir bei einem Fallen von $h = 2r$ den äußeren Umweg zu $r\pi$ anzunehmen; also ist hier $v_w = \frac{\pi}{2} v$; bei einem Zylinder mit der Höhe h und dem Radius der Basis r ist der Umweg der Flüssigkeit $2r + h$ gegenüber h, der Fall-Länge des Körpers, also $v_w = \frac{2r + h}{h} v$. Doch hat sich im Vergleich mit einigen Beobachtungen ergeben, daß bei Kugeln größerer Dimension die Geschwindigkeit der Flüssigkeit v_w ziemlich gleich zu setzen ist der Fallgeschwindigkeit v, und zwar vermutlich deshalb, weil bei größeren Massen mit großem spezifischen Gewicht der Fall ein sehr rascher ist, wobei die Flüssigkeit rasch entgegenströmen muß und die seitliche Einbiegung keine besondere Änderung der lebendigen Kraft gegenüber der der normalen Aufströmung erfordert. Für diese verschiedenen Verhältnisse $\frac{v_w}{v}$ wollen wir den Ausdruck ε einsetzen. Er schwankt zwischen 1 und einem höheren Wert; beim Zylinder, der flach oder plattenförmig erscheint, wird dieser Wert ε recht groß. Wenn eine Platte sich in horizontaler Lage im Wasser senkt, so wäre z. B. $r = 2h$ einzusetzen, d. h. der Durchmesser der Platte wäre viermal so groß als die Plattendicke. Dann wäre $\varepsilon = 5$.

Die allgemeine Gleichung hat sonach die Form

$$\sigma h v \frac{dv}{dz} = (\sigma - \varrho) g h - \varrho \cdot \frac{\varepsilon^2 v^2}{2}. \qquad (1)$$

Da $dz = v\,dt$, folgt

$$\frac{dv}{dt} = \frac{(\sigma - \varrho) g}{\sigma} - \frac{\varrho \varepsilon^2}{2 \sigma h} v^2. \qquad (2)$$

Man hat mehrmals versucht, den Widerstand von Kugeln festzustellen, die im Wasser horizontal gezogen werden. Dieser Widerstand ist aus Gleichung (2) leicht zu berechnen, wenn wir die Schwere g weglassen, also v für horizontale Richtung verwenden. Dann ist $\frac{dv}{dt} = -\frac{\varrho \varepsilon^2 v^2}{2 \sigma h}$ und der Widerstand einer Kugel wird, da $h = 2r$:

$$W = -m \frac{v}{dt} = -\frac{4}{3} r^3 \pi \sigma \frac{dv}{dt} = \frac{\pi \varrho}{3} r^2 \varepsilon^2 v^2. \qquad (3)$$

Bei den Versuchen, wo Kugeln an Leinen durchs Wasser gezogen wurden, können wir $\varepsilon = 1$ setzen, weil es sich um große Kugeln handelt. In Forchheimers Hydraulik sind Beobachtungsergebnisse über diesen Widerstand angegeben. Die Newtonsche Formel lautet: $\frac{0{,}5 \pi \varrho r^2 v^2}{2}$; Eytelwein fand statt 0,5 den Wert 0,79. Die theoretische Formel (3) liegt den Beobachtungsergebnissen ziemlich nahe. Setzen wir $W = \frac{\pi \varrho r^2 v^2}{2} \cdot \frac{2}{3}$ analog den empirischen Formeln, so erscheint der Faktor $\frac{2}{3} = 0.67$ gerade in der Mitte liegend zwischen dem Newtonschen Wert 0,5 und dem von Eytelwein 0,79. Es läßt sich also mit Sicherheit betonen, daß der Widerstand einer durch eine Flüssigkeit gezogenen Kugel wesentlich in der Schaffung einer lebendigen Kraft der Flüssigkeit besteht, die sich von der Vorderseite an die Rückseite der Kugel bewegen muß. Diese lebendige Kraft wird später allmählich durch innere Reibung der Flüssigkeit in Wärme umgesetzt werden.

Für einen Körper, der ins Wasser fällt, kann die Geschwindigkeit v als abhängig von z (nach Formel (1)) und als abhängig von t (nach Formel (2)) leicht berechnet werden.

Sie ergibt sich zu:

$$v = \frac{1}{\varepsilon} \sqrt{\frac{2gh(\sigma - \varrho)}{\varrho} - \frac{2}{\varrho}\left[(\sigma - \varrho) g h - \frac{\varrho}{2} \varepsilon^2 v_0^2\right] e^{-\frac{\varrho \varepsilon^2 z}{\sigma h}}}, \qquad (4)$$

wobei v_0 für $z = 0$ die Anfangsgeschwindigkeit an der Oberfläche des Wassers ist, ferner:

$$v = q \frac{(v_0 + q)\, e^{\frac{\varrho \varepsilon^2 q t}{\sigma h}} + v_0 - q}{(v_0 + q)\, e^{\frac{\varrho \varepsilon^2 q t}{\sigma h}} - v_0 + q}, \qquad (5)$$

1) z vertikal nach abwärts.

Digitized by Google

wobei $q = \sqrt{\frac{2gh(\sigma - \varrho)}{\varrho \varepsilon^2}}$; hier ist v_0 die Anfangsgeschwindigkeit für $t = 0$. Die Endgeschwindigkeit ergibt sich als schließliche konstante Geschwindigkeit zu $v_1 = \sqrt{\frac{2gh(\sigma - \varrho)}{\varrho \varepsilon^2}} = q$.

Über das Sinken von Sand in Wasser hat A. Ludin[1]) Beobachtungen von Ing. Bölsterli-Gurtnellen mitgeteilt, die sich auf die Tiefe z im Wasser zur Zeit t beziehen. Wenn wir $v_0 = 0$ setzen, so ergeben sich aus obigen Gleichungen die folgenden Formeln (z als Funktion von t, bzw. t als Funktion von z) des Abfallens von Körpern in einer Flüssigkeit:

$$z = \frac{2\sigma h}{\varrho \varepsilon^2} \lg \frac{e^{\frac{\varrho \varepsilon^2 q t}{\sigma h}} + 1}{2} - qt \qquad (6)$$

$$t = \frac{\sigma h}{\varrho \varepsilon^2 q} \lg \frac{1 + \sqrt{1 - e^{-\frac{\varrho \varepsilon^2 z}{\sigma h}}}}{1 - \sqrt{1 - e^{-\frac{\varrho \varepsilon^2 z}{\sigma h}}}}. \qquad (7)$$

Nach den Kurven in Ludins Buch handelt es sich um die Zeit des Absinkens von Sandkörnern geringer Größe bis zu 1 und 2 m Tiefe. Demgemäß ist in Gleichung (7) der Wert $e^{-\frac{\varrho \varepsilon^2 z}{\varrho h}}$ so klein, daß wir die letzte Gleichung kürzen können. Sie ergibt

$$t = \frac{\sigma h}{\varrho \varepsilon^2 q} \lg 4 + \frac{z}{q} - \frac{\sigma h}{2 \varrho \varepsilon^2 q} e^{-\frac{\varrho \varepsilon^2 z}{\sigma h}}.$$

Für die Dichte der Sandkörner nehme ich $\sigma = 2{,}5$ an, obwohl der Wert σ bei den Beobachtungsergebnissen nicht erwähnt ist. Da der Durchmesser der Sandteilchen zwischen $h = 0{,}05$ cm und 2,67 cm liegt, wird für $z = 100$ cm und $z = 200$ cm das erste und dritte Glied in der Gleichung für t sehr gering, so daß wir einfach $t = \frac{z}{q}$ berechnen können.

Die kleinen Körner fallen langsamer, wobei die Gegenströmung des Wassers größer ist als die Fallgeschwindigkeit; für Kugeln ist daher $\varepsilon = \frac{\pi}{2}$ einzusetzen. Nur bei größeren Körnern nähert sich tatsächlich die Gegenströmung des Wassers im Durchschnitt der Fallgeschwindigkeit selbst, so daß dann $\varepsilon = 1$ ist. Wir wollen sonach die beiden Bedingungen $\varepsilon = \frac{\pi}{2}$ und $\varepsilon = 1$ in die Formel $t = \frac{z}{q}$ einsetzen und für die verschiedenen Korngrößen, die Bölsterli beobachtet hat, die Rechnungswerte t zu den Beobachtungswerten hinzusetzen, um die Gleichung nach den Messungsergebnissen kontrollieren zu können.

Berechnung (t_b) und Messung (t_m) der Fall-Zeit bei verschiedenen h-Werten

h	Für $z = 100$ cm			Für $z = 200$ cm		
	t_b			t_b		
	$\varepsilon = \frac{\pi}{2}$	$\varepsilon = 1$	t_m	$\varepsilon = \frac{\pi}{2}$	$\varepsilon = 1$	t_m
0,05 cm	13,0	8,2	14,8	26	16,4	35 sec
0,094 „	9,4	6,0	7,3	18,8	12,0	18,0 „
0,223 „	6,1	3,9	4,6	12,2	7,8	10,7 „
0,56 „	3,8	2,5	3,2	7,6	4,9	6,9 „
0,83 „	3,2	2,0	2,5	6,3	4,0	5,4 „
1,24 „	2,6	1,7	2,0	5,2	3,3	4,3 „
1,79 „	2,1	1,4	1,6	4,3	2,8	3,5 „
2,67 „	1,8	1,1	1,2	3,5	2,3	2,6 „

Bei den Körnern mit Durchmesser 0,05 cm bis 0,8 cm erscheinen die Berechnungen für $\varepsilon = \frac{\pi}{2}$ den Messungen ähnlich. Bei noch größeren Körnern, namentlich bei $h = 2$ cm, stimmen die Rechnungen für $\varepsilon = 1$ besser mit den Messungen überein.

Die Messungen der Fallgeschwindigkeit von sehr kleinen Sandkörnern im Wasser, die Ing. Krey[1]) publiziert hat, stimmen auch der Größenordnung nach mit meinen Formeln überein, was in einer früheren Arbeit erwähnt wurde[2]).

Die Endgeschwindigkeit $v_1 = q$ beim Fallen von Kugeln im Wasser wurde seinerzeit auch von S. Allén[3]) gemessen, und zwar mit Stahlkugeln von einigen Millimetern Radius. Diese Fallgeschwindigkeiten betrugen für $r = 0{,}159$ cm 90,9 cm/sec, für $r = 0{,}396$ cm 133,2 cm/sec. Wenn man den Wert $v_1 = q$ mit $\varepsilon = 1$ und $\sigma = 7{,}5$ rechnet, erhält man im ersten Fall $v_1 = 63{,}6$ cm/sec, im zweiten 100,4 cm/sec, also ziemlich geringere Werte als die beobachteten. Eine nähere Erklärung dieser Unstimmigkeiten ist mir nicht möglich. Da die lebendige Kraft des aufströmenden Wassers durch das Fallen der Kugeln unbedingt einen Widerstand bietet, so kann wohl kaum ein kleinerer Wert als $\varepsilon = 1$ die wahre Fallgeschwindigkeit geben.

Zum Schlusse stelle ich noch eine Tabelle über die Fallgeschwindigkeit v zusammen, die sich beim Einstürzen eines Körpers ins Wasser in verschiedenen Tiefen ergibt, bis sich schließlich eine konstante Endgeschwindigkeit in einer ge-

1) Die Wasserkräfte, Bd. II, Berlin 1913, S. 899.

1) Mitt. d. Versuchsanstalt f. Wasserbau u. Schiffbau, Berlin 1921, Heft 1.

2) Dünenstudien auf der Kurischen Nehrung: Sitzg.-Ber. der Wiener Akad. d. Wiss. 1928 Abt. IIa, 137. Bd., S. 705.

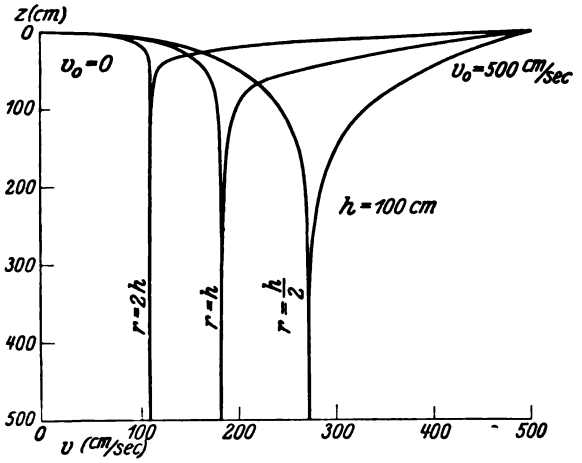
3) Angegeben von Auerbach „Handbuch d. phys. u. techn. Mechanik" Bd. V, Lief. 1.

Digitized by Google

wissen Tiefe ausbildet. Diese Werte sind für kleine und große Steine berechnet, und zwar auf Grund der Gleichung (4); eine Messung solcher Fallgeschwindigkeiten bei größeren Steinen, um die sich Professor Nishi aus Japan interessierte, fehlt noch. Ich gebe hier die Rechnungswerte an, damit einmal gelegentlich eine Kontrolle dieser Rechnung zustande kommt. Für Geschiebe und größere Steine, die ins Wasser fallen, setze ich nicht die Form einer Kugel, sondern die eines Zylinders ein, wobei gedacht ist, daß die Basis des Zylinders horizontal steht, die Höhe derselben vertikal. Die Basis hat den Radius r. Ich nehme drei verschiedene Zylinderformen an: 1. $r = \frac{h}{2}$, d. h. der Vertikalquerschnitt ist ein Quadrat; 2. $r = h$, der Querschnitt ist ein Rechteck mit größerer Breite; 3. $r = 2h$, der Querschnitt ist noch breiter, die Form des Zylinders ist einer Platte ähnlich. Das Verhältnis der Wassergeschwindigkeit zur Fallgeschwindigkeit hat beim Zylinder den Wert $\varepsilon = \frac{h + 2r}{h}$; sonach ist

$$\text{für } r = \frac{h}{2}: \quad \varepsilon_1 = 2$$
$$\text{„ } r = h: \quad \varepsilon_2 = 3$$
$$\text{„ } r = 2h: \quad \varepsilon_3 = 5.$$

Der Größe nach sind weiter drei Zylinder angenommen, und zwar für $h = 1$ cm, 10 cm und



100 cm. Als spezifisches Gewicht dieser Steine wurde wieder $\sigma = 2{,}5$ eingesetzt. Schließlich nehme ich zwei Anfangsgeschwindigkeiten v_0 an: im ersten Fall $v_0 = 0$, d. h. an der Oberfläche des Wassers beginnt der Stein zu fallen; im zweiten Fall $v_0 = 500$ cm/sec, d. h. der Stein fällt aus größerer Höhe ins Wasser herab. Im letzten Fall kann dann die ursprüngliche Frage beantwortet werden, mit welcher Geschwindigkeit der Stein auf den Boden des Wassers fällt, wenn er von einer Wehr herabstürzt.

Die Berechnung der Werte v ist im folgenden für die drei verschiedenen Steingrößen getrennt dargestellt, wobei die drei verschiedenen Formen nach ε nebeneinanderstehen.

Fallgeschwindigkeit für $h = 1$ cm

	$v_0 = 0$			$v_0 = 500$ cm/sec		
z	$\varepsilon = 2$	3	5	$\varepsilon = 2$	3	5
0,1 cm	10,4	9,9	8,6	461	417	303 cm/s
0,5 „	20,1	16,5	10,8	336	204	42 „
1 „	24,2	17,8	10,8	226	85	11,4 „
2 „	26,6	18,1	10,8	104	22,7	10,8 „
3 „	27,0	18,1	10,8	53	18,2	10,8 „
5 „	27,1	18,1	10,8	28,6	18,1	10,8 „
10 „	27,1	18,1	10,8	27,1	18,1	10,8 „

Fallgeschwindigkeit für $h = 10$ cm

	$v_0 = 0$			$v_0 = 500$ cm/sec		
z	$\varepsilon = 2$	3	5	$\varepsilon = 2$	3	5
1 cm	33,0	31,4	27,3	463	418	304 cm/s
2 „	44,9	41,0	31,9	428	351	187 „
5 „	63,7	52,2	34,2	341	210	134 „
10 „	76,6	56,4	34,3	237	100	34,5 „
20 „	84,0	57,2	34,3	131	71,5	34,3 „
30 „	85,4	57,2	34,3	96,8	57,2	34,3 „
50 „	85,8	57,2	34,3	86,3	57,2	34,3 „
100 „	85,8	57,2	34,3	85,8	57,2	34,3 „

Fallgeschwindigkeit für $h = 100$ cm

	$v_0 = 0$			$v_0 = 500$ cm/sec		
z	$\varepsilon = 2$	3	5	$\varepsilon = 2$	3	5
5cm	75,2	73,4	68,1	486	463	395 cm/s
10 „	104	99	86,3	473	429	315 „
20 „	142	130	101	449	372	209 „
50 „	201	165	108	391	262	115 „
100 „	242	178	108	330	197	108 „
200 „	266	181	108	284	185	108 „
300 „	270	181	108	274	181	108 „
500 „	271	181	108	271	181	108 „
1000 „	271	181	108	271	181	108 „

Die Fallgeschwindigkeit nimmt, wenn anfangs $v_0 = 0$ ist, ihre Endgeschwindigkeit schon in geringerer Tiefe an, als wenn der Stein mit großer Geschwindigkeit ins Wasser fällt. Je größer die Körper sind, um so größer ist natürlich v. In der Figur ist die Fallgeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Tiefe unter Wasser für die größten berechneten Zylinder, $h = 100$ cm, unter drei Formen dargestellt. Dazu ist zu bemerken, daß diese drei Zylinderformen nicht die gleiche Masse haben, sondern nur gleiche Höhe h.

Digitized by Google

Die Masse für $r = h$ ist viermal so groß wie die Masse für $r = \frac{h}{2}$, die Masse für $r = 2h$ sogar 16mal so groß. Obwohl sonach der dritte Körper ($\varepsilon = 5$) viel schwerer ist als der erste ($\varepsilon = 2$), ist doch seine Fallgeschwindigkeit wesentlich kleiner, weil er sich der Plattenform nähert.

Wenn wir Körper gleichen Volumens (oder Gewichtes) unter gleichen Formen wie bisher betrachten, und für diese die Endgeschwindigkeiten v_1 berechnen, so ergeben sich, unter Benutzung der Werte $h = 1$, 10, 100 cm bei der ersten Form $r = \frac{h}{2}$, (ε_1), die folgenden Endgeschwindigkeiten:

	Volumen $\frac{\pi}{4}$ cm³	$\frac{10^3\pi}{4}$ cm³	$\frac{10^6\pi}{4}$ cm³
für $\varepsilon_1 = 2$	$v_1 = 27{,}1$ cm/s	85,8 cm/s	271 cm/s
„ $\varepsilon_2 = 3$	14,4 „	45,3 „	144 „
„ $\varepsilon_3 = 5$	6,8 „	21,6 „	68,3 „

Eine gegebene Zylindermasse, wo anfangs der Durchmesser der Basis gleich ist der Höhe, hat den größten Wert v_1; bekommt dann diese Masse mehr die Plattenform, so wird die Fallgeschwindigkeit bedeutend geringer. Bei konstantem Volumen V erscheint v_1 als abhängig von ε in der Form $v_1 = \sqrt{\frac{2g(\sigma - \varrho)}{\varrho\varepsilon^2}} \sqrt[3]{\frac{4V}{\pi(\varepsilon - 1)^2}}$. Ist z. B. der Durchmesser der Basis 1,59 mal größer als im ersten Fall ($\varepsilon = 2$), so wird v_1 fast viermal kleiner. Eine Prüfung dieser theoretischen Berechnung mittels Messungen solcher Fallerscheinungen wäre wünschenswert.

(Eingegangen 3. Mai 1929.)

Über die Sauggeschwindigkeit einer rotierenden Ölpumpe.

Von M. Czerny u. H. Murmann.

Vorliegende Untersuchung wurde unternommen, um bei einer rotierenden Ölpumpe Aufschluß zu erlangen über die Abhängigkeit der Sauggeschwindigkeit vom Druck und den Einfluß, den eine zwischen Pumpe und Rezipient angeordnete Leitung auf die Sauggeschwindigkeit ausübt. Die Messungen wurden an einer Ölluftpumpe der Firma Leyboldt vorgenommen, deren Sauggeschwindigkeit bei Atmosphärendruck zu 415 cm³/sec und deren Grenzvakuum mit $2 \cdot 10^{-2}$ mm *Hg* angegeben war.

Um zunächst die Druckabhängigkeit der Sauggeschwindigkeit ohne Zwischenleitung zu bestimmen, wurde direkt auf dem Schliff der Pumpe eine $^1/_2$ l fassende Kugel[1]) angebracht, von der zwei Leitungen abgingen, eine zum Mc Leod und eine andere zu den Vorrichtungen, die zur Druckregelung und zur Messung der Sauggeschwindigkeit dienten. In dieser zweiten Leitung war ein Hahn angeordnet, durch den man Luft in kontinuierlichem Strom in die Kugel einströmen lassen und auf diese Weise einen beliebigen stationären Druckzustand einstellen konnte. Der Hahn besaß eine seitliche und eine untere Zuführung und ein hohles Küken., auf dessen geschliffener Mantelfläche von der Öffnung ausgehend eine etwa 5 mm lange Rinne von abnehmender Tiefe eingefeilt war (s. Fig. 1).

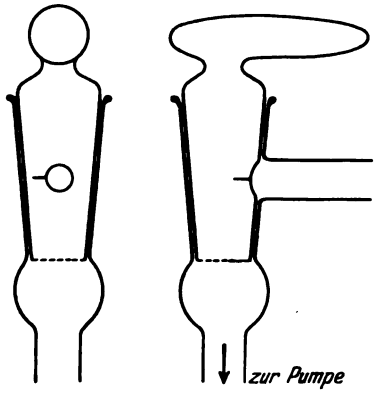


Fig. 1.

Es gelang damit sehr bequem, den Luftstrom innerhalb weitester Grenzen zu variieren und jeden beliebigen Druck einzustellen.

Um die in der Sekunde durch den Hahn einströmende Luftmenge messen zu können, führte von dem Hahn eine Leitung zu dem oberen Ende eines vertikalen kalibrierten Rohres, das mit dem unteren Ende in ein mit Quecksilber oder Öl gefülltes Gefäß hineinragte. Zu Beginn der Messung wurde die untere Öffnung durch Heben des Flüssigkeitsspiegels verschlossen. Dann wurde die Flüssigkeit durch die Pumpe in dem Rohr hochgesaugt, wobei durch entsprechendes Heben des äußeren Gefäßes darauf geachtet werden mußte, daß die Luft im Rohr unter Atmosphärendruck blieb. Auf diese Weise wurde ermittelt, wieviel cm³ Luft von Atmosphärendruck in einem gemessenen Zeitraum von einigen Sekunden bis mehreren Minuten einströmten. Gleichzeitig wurde mit dem Mc Leod der Druck in der Kugel und die Umdrehungszahl der Pumpe bestimmt.

Die Sauggeschwindigkeit S einer Pumpe beim Druck p ist definiert als die Anzahl cm³ Gas vom Drucke p, die die Pumpe pro Sekunde absaugt. Wenn die Pumpe also v cm³ Luft von 760 mm *Hg* Säule ansaugt, so ist die Sauggeschwindigkeit $S = v\frac{760}{p}$.

1) Ihr Volumen erwies sich als ausreichend, denn eine Wiederholung der Messung mit einer 4 l-Kugel führte zu demselben Resultat.

Digitized by Google

Die Tourenzahl der Pumpe wies Schwankungen von mehreren Prozent auf und war abhängig von dem eingestellten Druckzustand. Die in der Fig. 2 gestrichelt gezeichnete Kurve gibt die mittleren Umdrehungszahlen an. Traten Abweichungen von ihnen ein, so wurden die beobachteten Sauggeschwindigkeiten auf diese mittleren Tourenzahlen reduziert.

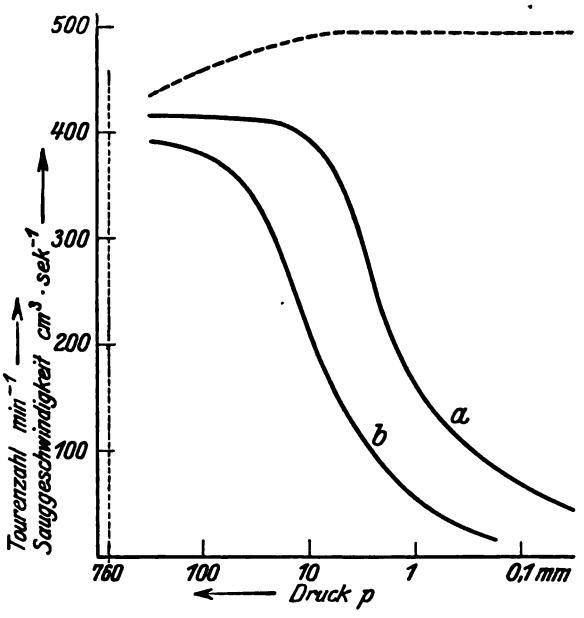


Fig. 2.

Das Ergebnis einer solchen Meßreihe von Sauggeschwindigkeiten bei verschiedenen Drukken zeigt Kurve *a* (Fig. 2). Die Sauggeschwindigkeit bleibt bis herab zu etwa 20 cm *Hg*-Säule auf ihrem Maximalwert (415 cm³/sec) konstant, um dann schnell und nachher langsamer abzunehmen. Das Grenzvakuum schwankte je nach der Betriebsdauer der Pumpe zwischen 1,0 und $0{,}5 \cdot 10^{-2}$ mm.

Um den Einfluß einer Leitung zwischen Pumpe und Rezipient auf die Sauggeschwindigkeit festzustellen, wurden die Messungen wiederholt, nachdem zwischen Pumpe und Kugel ein 1 m langes Rohr von 4,6 mm Innendurchmesser (Durchmesser des normalen Vakuumschlauches) geschaltet worden war. Auf diese Weise wurde Kurve *b*, Fig. 2, gewonnen. Sie zeigt, daß die Sauggeschwindigkeit der Pumpapparatur durch die Einschaltung des Rohres wesentlich herabgesetzt wird. Der eigentliche Grund hierfür ist der Druckabfall in dem 1 m langen Rohr, der sich nach dem Poiseuilleschen Gesetz einigermaßen rechnerisch verfolgen ließ.

Es wurde noch ein weiterer Versuch gemacht, die Sauggeschwindigkeit der Pumpe zu erhöhen, indem das aus dem Inneren der Pumpe herausführende Rohr von 6,2 mm Durchmesser durch ein weiteres von 20 mm Durchmesser ersetzt wurde. Er brachte jedoch nur eine unwesentliche Verbesserung.

Zum Schluß sei noch angeführt, daß sich bekanntlich die Evakuierungszeiten eines Volumens v mit einer Pumpanordnung der Sauggeschwindigkeit S berechnen nach der Formel

$$t = v \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p\,S(p)} = v \int_{\ln p_1}^{\ln p_2} \frac{1}{S(p)}\, d(\ln p)\,.$$

Nur insofern S für ein beschränktes Intervall als druckunabhängig angesehen werden kann, ergibt sich:

$$t = \frac{v}{S} \ln \frac{p_2}{p_1}\,.$$

Zusammenfassung. Die Sauggeschwindigkeit einer rotierenden Ölpumpe wird in Abhängigkeit vom Druck gemessen direkt hinter dem Pumpenstutzen und hinter einem längeren Stück Leitungsrohr. Die Ergebnisse sind in einem Diagramm zusammengestellt.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, April 1929.

(Eingegangen 24. Mai 1929.)

Ein Diagramm der physikalischen Eigenschaften der Kristalle.

Von Jakob Kunz.

In den in Boston gehaltenen Vorlesungen hat M. Born ein Diagramm dieser Eigenschaften gegeben, jedoch mit Ausschluß der magnetischen Erscheinungen. Ich habe dieses Diagramm zu ergänzen gesucht in der Fig. 1, die ein dreieckiges Prisma darstellt. Auf der unteren Fläche

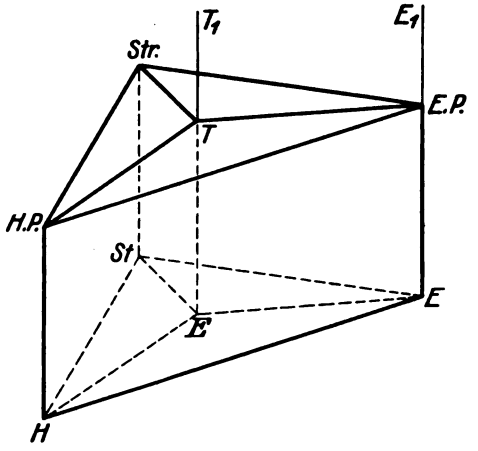


Fig. 1.

Digitized by Google

bedeuten die Punkte: H = magnetische Kraft; E = elektrische Kraft; E = Energie; St = Stress; auf der oberen Fläche bedeuten $\mathsf{E}P$ = elektrische Polarisation; HP = magnetische Polarisation; Str = Strain; T = Temperatur. Die Verbindungslinien entsprechen den folgenden Eigenschaften: E—T = spezifische Wärme; E—$\mathsf{E}P$ = dielektrische Konstante; H—HP = magnetische Suszeptibilität; St—Str = elastische Eigenschaften; $\mathsf{E}P$—Str = Elektrostriktion; HP—Str = Magnetostriktion; T—Str = thermische Expansion; T—$\mathsf{E}P$ = Pyroelektrizität; T—HP = Pyromagnetismus; $\mathsf{E}P$—HP = elektrisch-magnetischer Effekt; E—H = magnetokalorischer Effekt; E—E = elektrokalorischer Effekt; St—E = Deformationswärme; St—E = piezoelektrischer Effekt; St—H = piezomagnetischer Effekt; H—E = magnetisch elektrischer Effekt. Dieser sowie der analoge, durch die Verbindungslinie HP—$\mathsf{E}P$ geforderte Effekt, ist mir nicht bekannt; er wird aber durch das Diagramm zweimal angezeigt. Damit sind aber die physikalischen Eigenschaften der Kristalle noch nicht erschöpft. Es fehlen z. B. noch die Leitfähigkeiten für Wärme und Elektrizität. Diese suche ich anzudeuten durch die beiden Linien, die von $\mathsf{E}P$ nach E_1 — elektrische Leitfähigkeit — und von T nach T_1 — Wärmeleitfähigkeit — führen. Die thermoelektrischen Eigenschaften, wie die thermoelektromotorische Kraft zwischen zwei verschiedenen Kristallen, sind von diesem Diagramm prinzipiell ausgeschlossen. Endlich aber hängen die optischen Eigenschaften wesentlich mit der Dielektrizitätskonstanten, der magnetischen Permeabilität, der elektrischen Leitfähigkeit und dem elastischen Spannungszustand zusammen, Eigenschaften, die in der Fig. durch vertikale Verbindungslinien gegeben sind.

Urbana, Illinois. Universität von Illinois,

(Eingegangen 11. Februar 1929.)

Bemerkung zu den Messungen der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

Von H. Maurer.

Die Zusammenstellung über Lichtgeschwindigkeitsmessungen in der Arbeit von Herrn Mittelstaedt (Physik. Zeitschr. **30**, 166, 1929, Tabelle I) zeigt die sonderbare Tatsache, daß die gemessenen Werte der Lichtschnelle im Laufe der Jahre kleiner zu werden scheinen. Dies legt den Gedanken nahe, daß vielleicht eine einseitige Fehlerquelle vorhanden ist, die zu große Werte liefert, so daß mit der Verbesserung der Beobachtungen allmählich kleiner werdende Werte gefunden werden. Die angegebenen Höchstfehler des Gesamtergebnisses werden im großen Ganzen mit der Zeit kleiner; und es ist merkwürdig, wieviel näher sich die Messungswerte kommen, wenn man bei jedem den angegebenen Höchstfehler mit negativem Vorzeichen anbringt. Dies zeigt die folgende Tabelle:

Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

Jahr	Autor	Bemerkung	Mittelwert	Abweichung vom Mittel	Mindestwert	Abweichung vom Mittel
1874	Coren	berechn. v. Helmert	299 990	+ 110	299 790	— 15
1879	Michelson	endgültig	910	+ 30	860	+ 55
1882	Newcomb	,,	860	— 20	830	+ 25
1882	Michelson	,,	853	— 27	793	— 12
1900	Perrotin	Zwischenwert	900	+ 20	820	+ 15
1900	,,	,,	300 032	+ 152	817	+ 12
1901	,,	,,	299 880	0	830	+ 25
1902	,,	,,	860	— 20	780	— 25
1902	,,	endgültig	901	+ 21	817	+ 12
1924	Michelson	vorläufig	802	— 78	772	— 33
1926	,,	noch weiter zu führen	796	— 84	792	— 13
1928	Karolus-Mittelstaedt	vorläufig	778	— 102	758	— 47
		Mittel	299 880		299 805	

Die scheinbare Abnahme mit der Zeit bleibt freilich auch so noch erhalten; die mittleren Mindestwerte sind für

1874 — 1882 : 299818
1900 — 1902 : 299813
1924 — 1928 : 299774

Berlin, Juni 1929.

(Eingegangen 6. Juni 1929.)

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig

Digitized by Google

AUG 23 1929

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 15.70 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 5.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 11.20, im Ausland $ 5.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 15. Ausgegeben am 1. August 1929. Nr. 787. Printed in Germany. 30. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

J. v. Neumann u. E. Wigner, Über merkwürdige diskrete Eigenwerte. S. 465—467.

J. v. Neumann u. E. Wigner, Über das Verhalten von Eigenwerten bei adiabatischen Prozessen. S. 467—470.

L. Schiller u. Th. Burbach, Über die Beziehung zwischen Widerstand und Wärmeübergang bei der Strömung in Rohren. S. 471—472.

A. Glaser, Über den Bau eines großen Elektromagneten. S. 472—477.

W. Ende, Über Kontaktpotentiale zwischen gleichen Metallen. S. 477—480.

W. Alexandrow, Über die Ausbreitung der ebenen elektromagnetischen Wellen im kugelsymmetrischen Gravitationsfelde. S. 480—485.

W. Anderson, Über die Bildung des Ozons in den höchsten Atmosphärenschichten. S. 485—487.

Besprechungen:

A. Haas, Materiewellen und Quantenmechanik. 1. u. 2. Aufl. S. 488.

M. v. Ardenne, Verstärkermeßtechnik. S. 488.

Personalien. S. 488.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Mit einer Beilage vom Verlag Julius Springer in Wien über das Werk: Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie.

Digitized by Google

Wissenschaftliche Optik

aus

Kalkspat
Quarz
Flußspat
Gips u. Glimmer
Steinsalz
Glas

B. Halle Nachfl.
Optische Werkstätten
Berlin-Steglitz

Überragend

sind unsere überall bekannten

aschefreien Filter Nr. 589 und 590.

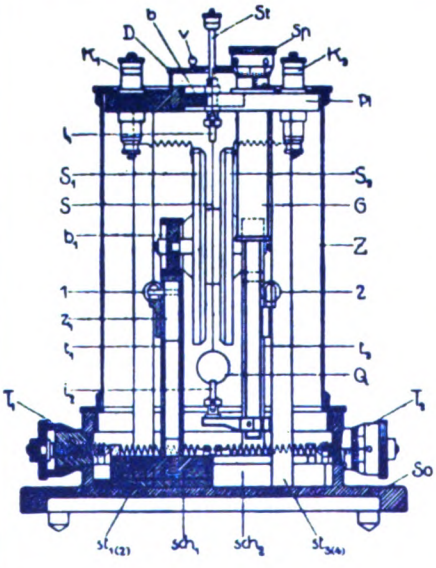
Mit unseren
Rundfiltern
Faltenfiltern
Extraktionshülsen
Filtrierpapieren in Bogen
bilden sie unentbehrliche Hilfsmittel für jedes Laboratorium.

Unsere Preisliste, ein Wegweiser für jeden Interessenten, versenden wir kostenfrei.

Carl Schleicher & Schüll
DÜREN, Rheinland

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923. Seite 166—170

Katalog 30, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 15 | 1. August 1929 | 30. Jahrgang

Redaktionsschluß für Nr. 17 am 15. August 1929.

INHALT:

Originalmitteilungen:

J. v. Neumann u. E. Wigner, Über merkwürdige diskrete Eigenwerte. S. 465.

J. v. Neumann u. E. Wigner, Über das Verhalten von Eigenwerten bei adiabatischen Prozessen. S. 467.

L. Schiller und Th. Burbach, Über die Beziehung zwischen Widerstand und Wärmeübergang bei der Strömung in Rohren. S. 471.

A. Glaser, Über den Bau eines großen Elektromagneten. S. 472.

W. Ende, Über Kontaktpotentiale zwischen gleichen Metallen. S. 477.

W. Alexandrow, Über die Ausbreitung der ebenen elektromagnetischen Wellen im kugelsymmetrischen Gravitationsfelde. S. 480.

W. Anderson, Über die Bildung des Ozons in den höchsten Atmosphärenschichten. S. 485.

Besprechungen:

A. Haas, Materiewellen und Quantenmechanik. S. 488.

M. v. Ardenne, Verstärkermeßtechnik. S. 488.

Personalien. S. 488.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über merkwürdige diskrete Eigenwerte.

Von J. v. Neumann und E. Wigner.

1. Es sind in der quantentheoretischen Literatur mehrfach anschauliche Schlüsse von der Art gemacht worden, daß z. B. aus der Tatsache, daß ein Elektron genügend kinetische Energie hat, um sich aus einem atomaren System (klassisch gerechnet) ins Unendliche zu entfernen, geschlossen wurde, daß der betreffende Energiewert zum kontinuierlichen Spektrum des genannten Systems gehört. Im folgenden soll gezeigt werden, daß derartige Überlegungen mit äußerster Vorsicht zu handhaben sind, denn es kommt häufig ein entgegengesetztes Verhalten vor. Dieser Umstand, daß ein Elektron auf einer stationären Bahn verharrt (Punkteigenwert!), obwohl es Energie genug hätte, um sich aus dem Anziehungsbereich des ihn umgebenden Systems zu befreien, ist nur scheinbar paradox. Wir werden uns an zwei verschiedenen Beispielen klar machen, daß dieses Phänomen zwei ganz verschiedene Ursachen haben kann — aber in beiden Fällen bis zu einem gewissen Grade anschaulich deutbar ist.

Wir werden stets ein Elektron im Bereiche eines geeigneten kugelsymmetrischen Potentials betrachten, also die Wellengleichung

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta\psi + (V(r) - E)\psi = 0$$

$\left(\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right.$, da wir uns auf kugelsymmetrische ψ beschränken und die Ableitungen nach den Winkeln θ und φ weglassen können). Damit $E = 0$ ein Punkteigenwert mit der kugelsymmetrischen Eigenfunktion $\psi = \psi(r)$ sei, muß also $V = \frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\psi''}{\psi} + \frac{2\psi'}{r\psi}\right)$ sein. Wir werden nun durch geeignete Wahl von ψ dem V die oben erwähnten, scheinbar paradoxen, Formen erteilen.

Sei zuerst $\psi = \frac{\sin(r^3)}{r^2}$, dann ergibt sich[1]) (unter Weglassung des unwesentlichen Faktors $\frac{h^2}{8\pi^2 m}$) $V = 2r^{-2} - 9r^4$. Ein ebener Schnitt durch den Potentialverlauf sieht also wie auf der Figur angedeutet aus. Nach allem Erwarten müßte das Elektron den Potentialabhang hinabstürzen und daher nur ein Streckenspektrum besitzen — dennoch ist eine stationäre Bahn und der Punkteigenwert $E = 0$ da!

Jedoch ist dieses Verhalten sogar auf Grund klassisch-mechanischer Analogien zu verstehen[2]).

1) Man setze versuchsweise $\psi(r) = r^a \sin(r^b)$. Damit das Quadratintegral von ψ_1 d.h. $\int_0^\infty 4\pi r^2 |\psi(r)|^2 dr = \int_0^\infty 4\pi r^{a+2} \sin^2(r^b) dr$ endlich sei, muß mit Rücksicht auf das Verhalten bei $r = 0$: $2a + b + 2 > -1$ und auf das Verhalten bei $r = \infty$: $2a + 2 < -1$ sein. Die Regularität von $V(r)$ für $r \neq 0$ erfordert $2a + b + 1 = 0$. Beides erfüllt $a = -2$, $b = 3$.

2) Diese Bemerkung rührt von Herrn L. Szilard her.

Digitized by Google

Auf dem Potentialabhang $V = 2r^{-2} - 9r^4$ wird ein Punkt (falls er sich längs einer durch die den Nullpunkt gehenden Geraden bewegt) die Bahn

$$\frac{m}{2}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + V(r) = \text{Konst.}$$

$$\frac{dr}{dt} = \sqrt{\frac{2}{m}\,\text{Konst.} - \frac{4}{m}\frac{1}{r^2} + \frac{18}{m}r^4}$$

beschreiben.

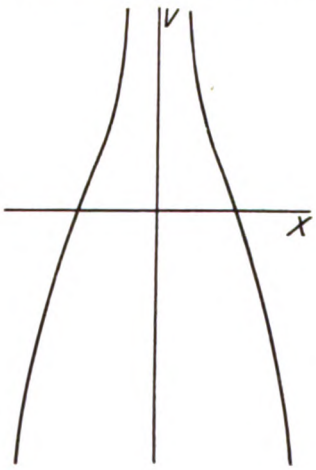
Man erkennt leicht, daß schließlich $r \to \infty$, $\frac{dr}{dt} \to \infty$, und dann ist asymptotisch

$$\frac{dr}{dt} = \frac{3\sqrt{2}}{\sqrt{m}}r^2;\quad \frac{1}{r} = \frac{3\sqrt{2}}{\sqrt{m}}(t_0 - t)$$

$$r = \frac{\sqrt{m}}{3\sqrt{2}\,(t_0 - t)}$$

Der Punkt geht also noch in der endlichen Zeit $t = t_0$ ins Unendliche.

In diesem Moment hören nun die Aussagen der klassischen Mechanik auf. Es scheint aber, als ob die Quantenmechanik sich durch diese



Flucht des zu untersuchenden Punktes ins Unendliche nicht davon abhalten ließe, sein ferneres Schicksal zu verfolgen. Die stationäre Lösung $\psi(r)$ deutet an, daß er aus dem Unendlichen wiederkehrt, daß er dort sozusagen reflektiert wird — um dann das Pendeln wieder zu beginnen. Daß $\psi(r)$ für $r = \infty$ gegen o strebt, d. h. daß sich der Punkt vorwiegend bei mäßig großen r aufhält, rührt daher, daß er bei großen Werten enorme Geschwindigkeiten hat (er ist ja bis dahin einen großen Potentialberg hinuntergestürzt), also nur kurze Verweilzeiten. Da der ganze Pendelvorgang (von $r_{\min}$ nach ∞ und zurück) periodisch ist, ist es sehr vernünftig, daß das entsprechende quantenmechanische Problem eine stationäre Lösung besitzt.

Ein weiterer Beleg dafür, daß die Stationarität dieser Bahn wirklich nur durch die klassische Analogie einer Reflexion im Unendlichen verständlich ist, ergibt sich, wenn man im Sinne von Anm. [1]) der vorigen Seite allgemeiner $\psi = \frac{\sin(r^b)}{r^{1/2}(b+1)}$ $(b > 2)$ setzt, dann wird $V = (b^2 - 1)(4r^2)^{-1} - b^2 r^{2b-2}$. Man erkennt mühelos, daß bei klassisch-mechanischer Bewegung die fürs Erreichen des Unendlichen in endlicher Zeit charakteristische Bedingung $b > 2$ ist — genau das, was zur Endlichkeit des Quadratintegrals von ψ, d. h. für die Stationarität dieser Bahn, notwendig und hinreichend ist.

2. Wir gehen nun zu einem zweiten Beispiel über, das auf Grund solcher Erwägungen nicht mehr zu deuten ist.

Zuerst setzen wir $\psi = \frac{\sin r}{r}$, dann wird $V = -1$. Es ist die wohlbekannte Kugelwellenlösung, einem sich ins Unendliche entfernenden Elektron entsprechend, die Energie $E = 0$ ist dabei größer als das Potential $V = -1$, so daß ein positiver Betrag für die klassische kinetische Energie übrigbleibt. Wir sind dabei im kontinuierlichen Spektrum, da $\int_0^\infty 4\pi r^2 |\psi(r)|^2\, dr = 4\pi \int_0^\infty \sin^2 r\, dr$ unendlich ist. Nun werden wir aber versuchen, ψ so abzuändern, daß sein Quadratintegral endlich wird und V doch in der Nähe von -1 variiert.

Hierzu machen wir den Ansatz:

$$\psi(r) = \frac{\sin r}{r} f(r)\,.$$

Wenn $f(r)$ stetig ist und für $r \to \infty$ einem r^a mit $a < -\frac{1}{2}$ asymptotisch gleich ist, so ist das Quadratintegral von ψ in der Tat endlich. V dagegen bestimmt sich zu

$$V = -1 + 2\operatorname{tg} r \frac{f'(r)}{f(r)} - \frac{f''(r)}{f(r)}\,.$$

Damit dieses V ständig in der Nähe von -1 bleibt, und (was wir zusätzlich verlangen wollen) für $r \to \infty$ gegen -1 konvergiert, müssen $\operatorname{tg} r \frac{f'(r)}{f(r)}$, $\frac{f''(r)}{f(r)}$ stets klein sein, und für $r \to \infty$ gegen o streben.

In erster Linie muß also $\frac{f'(r)}{f(r)}$ für $\operatorname{tg} r = \infty$, d. i. $r = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \frac{5\pi}{2}, \ldots$ verschwinden, d. h. für $\cos r = 0$. Das ist gewiß der Fall, wenn $f(r)$ dem

Digitized by Google

$\int_0^r \cos^2 r\, dr = \frac{r}{2} + \frac{1}{4}\sin 2r$ gleich ist, oder irgendeiner Funktion davon. Wir setzen (da $f(r)$ für $r \to \infty$ asymptotisch r^a, $a < -\frac{1}{2}$ sein soll) $f(r) = [A^2 + (2r + \sin 2r)^2]^{-1}$, wo über A noch verfügt werden wird. Dann ist:

$$\frac{f'(r)}{f(r)} = -\frac{8(2r + \sin 2r)\cos^2 r}{A^2 + (2r + \sin 2r)^2}$$

$$\frac{f''(r)}{f(r)} = \frac{128(2r + \sin 2r)^2 \cos^4 r}{[A^2 + (2r + \sin 2r)^2]^2} - \frac{32\cos^4 r - 16(2r + \sin 2r)\cos r \sin r}{A^2 + (2r + \sin 2r)^2}$$

Hieraus folgt (es heben sich zwei Glieder weg, was aber unwesentlich ist)

$$V = -1 - \frac{32\cos^4 r}{A^2 + (2r + \sin 2r)^2} + \frac{128(2r + \sin 2r)^2 \cos^4 r}{[A^2 + (2r + \sin 2r)^2]^2}$$

$$= -1 - 32\cos^4 r \frac{A^2 - 3(2r + \sin 2r)^2}{[A^2 + (2r + \sin 2r)^2]^2}$$

Diesem Ausdruck sieht man es aber sofort an, daß erstens zu jedem $\varepsilon > 0$ ein A gewählt werden kann, daß er stets zwischen $-1-\varepsilon$ und $-1+\varepsilon$ liegt, und daß er zweitens für $r \to \infty$ gegen -1 strebt[1]).

Ein

$$\psi = \frac{\sin r}{r(A^2 + (2r + \sin 2r)^2)}$$

mit genügend großem A leistet also alles Gewünschte.

Eine Deutung wie im vorigen Punkt kommt hier nicht in Frage: V schmiegt sich ja beliebig gut an -1 an! Das einzige, was sich in Anlehnung an allgemein geläufige anschauliche Betrachtungsweisen vorbringen ließe, ist dieses: Das obige Potential V weist gewisse Wellungen mit der Periode π auf ($\cos^2 r$ und $\sin 2r$ gehen in die Formel ein), welche mit $r \to 0$ gegen 0 abfallen. Diese scheinen nun eine interferenzartige Auslöschung des Wellenpaketes ψ in den entfernteren Raumgegenden zu veranlassen[2]).

So wie wir hier in der Nähe des Potentials $V = -1$ eines mit stationären Bahnen fanden, lassen sich auch in der Nähe anderer Potentiale, z. B. $V = x$ solche angeben. Dies ist darum erwähnenswert, weil es zeigt, daß eine Diskussion der Frage, ob das durch ein homogenes elektrisches Feld gestörte Wasserstoffatom (Starkeffekt) Punkteigenwerte besitzt oder nicht, mit gewissen Schwierigkeiten verbunden ist[1]). Insbesondere muß dabei die „Glattheit" des elektrischen Störungsfeldes eine wesentliche Rolle spielen.

1) Ebenso liegen alle seine Derivierten beliebig nahe bei 0.

2) Das Potential $V(r) = 2r^{-2} - 9r^4$ war nicht so, es war vollkommen „glatt".

1) Vgl. J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **31**, 80, 1928, wo die Annahme des Fehlens von Punkteigenwerten gemacht wird.

(Eingegangen 25. Mai 1929.)

Über das Verhalten von Eigenwerten bei adiabatischen Prozessen.

Von J. v. Neumann und E. Wigner.

1. In vielen Fragen der Quantenmechanik ist es wichtig, die Veränderung der Eigenwerte und Eigenfunktionen bei stetiger Änderung eines oder mehrerer Parameter zu untersuchen. Namentlich interessiert oft der Fall, in dem man für zwei spezielle Werte der Parameter Eigenwerte und Eigenfunktionen kennt und sich für das Zwischengebiet interessiert. Man fragt gewöhnlich, ob im Zwischengebiet Überschneidungen der Eigenwerte vorkommen, in welchen Eigenwert ein bestimmter Eigenwert übergeht, wenn man von dem einen Wertsystem der Parameter kontinuierlich in das andere Wertsystem übergeht usw. Fragen ähnlicher Art hat F. Hund aufgeworfen[1]) und insbesondere die letzte Frage für den Fall eines Parameters — auf Grund von Beispielen — dahin beantwortet, daß Überschneidungen im allgemeinen — wenn dafür kein spezieller Grund vorhanden ist — nicht vorkommen[2]). Wir wollen hier dies allgemein begründen, unsere Methode erlaubt dabei gleichzeitig die Untersuchung von Systemen mit mehreren veränderlichen Parametern.

Die Energiewerte eines Systems sind bekanntlich die Eigenwerte einer Hermiteschen[3]) Matrix $(H_{\nu\mu})$, die wir der Einfachheit halber endlichvieldimensional, etwa n-dimensional, annehmen wollen. Dabei müssen wir uns vorstellen, daß alle n^2 komplexen Größen $H_{\nu\mu}$ noch von einigen reellen Parametern $\varkappa_1, \varkappa_2, \ldots$ abhängen, und wir fragen, durch Änderung wie vieler Parameter man im allgemeinen ein Zusammenfallen zweier Eigenwerte erreichen kann. Wir werden sehen, daß dazu im allgemeinen drei reelle Parameterwerte ent-

1) F. Hund, Zeitschr. f. Phys. **40**, 742, 1927.

2) Siehe insbesondere S. 752.

3) Daß die Matrix Hermiteisch ist, ist entscheidend für das Folgende.

Digitized by Google

sprechend bestimmt werden müssen („im allgemeinen" bedeutet, daß zwischen den Zahlen $H_{\nu\mu}$ keine Beziehungen bestehen, die nicht aus dem Hermiteschen Charakter folgen)[1]). Wenn man also nur einen oder zwei Parameter verändern kann, ist es i. a. nicht möglich, ein Überschneiden der Eigenwerte zu erreichen.

Um dies zu zeigen, zählen wir die freien reellen Parameter einer n-dimensionalen Hermiteschen Matrix mit und ohne doppelte Eigenwerte ab. Die Differenz dieser Zahlen wird uns die Anzahl der zu verändernden Parameter $\varkappa_1, \varkappa_2, \ldots$ angeben, durch deren Veränderung man ein Zusammenfallen von Eigenwerten bewirken kann.

Man kann bekanntlich jede Hermitesche Matrix $(H_{\nu\mu})$ durch eine unitäre Matrix $(U_{\varrho\nu})$ auf die Diagonalform bringen

$$H_{\nu\mu} = \sum_{\varrho} E_\varrho U_{\varrho\nu} \bar{U}_{\varrho\mu} \tag{1}$$

wo $E_1, E_2, \ldots$ die Eigenwerte sind. Zur Bestimmung der $H_{\nu\mu}$ muß man also die n reellen Zahlen E_ϱ und die unitäre Matrix $(U_{\varrho\nu})$ kennen, diese letztere allerdings nur bis auf eine unitäre Matrix, die mit der Diagonalmatrix

$$\begin{vmatrix} E_1 & 0 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & E_2 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & 0 & E_3 & \ldots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \ldots & E_n \end{vmatrix} \tag{2}$$

vertauschbar ist. Mit einer solchen darf man nämlich $(U_{\varrho\nu})$ von hinten multiplizieren, ohne daß (1) sich ändern würde. Da eine unitäre Matrix n^2 reelle Parameter hat, ist die Anzahl der freien Parameter einer Hermiteschen Matrix $n^2 + f - v$ wo f die Anzahl der voneinander verschiedenen Zahlen unter $E_1, E_2, \ldots, E_n$ und v die Anzahl der Parameter einer mit (2) vertauschbaren unitären Matrix ist. Sind alle $E_1, E_2, \ldots, E_n$ verschieden, so ist mit (2) nur eine Diagonalmatrix vertauschbar, kann man dagegen die E_ϱ in Gruppen einteilen, etwa so, daß in den umrahmten Quadraten lauter gleiche E vorkommen

$$\left|\begin{array}{cc|ccc|c} E_1 & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & E_1 & 0 & 0 & \ldots & 0 \\ \hline 0 & 0 & E_2 & 0 & 0 & \ldots \\ 0 & 0 & 0 & E_2 & 0 & \ldots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_2 & \ldots \\ \hline \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_f \end{array}\right| \tag{3}$$

so ist mit (3) jede Matrix vertauschbar, die nur an den den umrahmten Stellen entsprechenden Stellen von 0 verschiedene Koeffizienten hat. Soll die Matrix unitär sein, so müssen in den umrahmten Quadraten unitäre Matrizen stehen.

Kann man also die Eigenwerte in Gruppen mit $g_1, g_2, \ldots, g_f$ $(g_1 + g_2 + \ldots + g_f = n)$ Eigenwerten einteilen, so daß alle Eigenwerte derselben Gruppe gleich sind, so ist die Anzahl der freien Parameter gleich

$$n^2 + f - g_1^2 - g_2^2 - \ldots - g_f^2.$$

In der allgemeinen Hermiteschen Matrix ist $g_1 = g_2 = \ldots = g_n = 1$, die Anzahl der freien Parameter ist $n^2 + n - 1^2 - 1^2 - \ldots - 1^2 = n^2$, wie man auch auf anderem Wege leicht abzählt[1]). Sollen aber zwei Eigenwerte zusammenfallen, so ist $g_1 = 2$, $g_2 = g_3 = \ldots = g_{n-1} = 1$, die Anzahl der freien Parameter ist $n^2 + (n-1) - 2^2 - 1^2 - 1^2 - \ldots - 1^2 = n^2 + (n-1) - 4 - (n-2) = n^2 - 3$. Man sieht auch etwa für $n = 2$, daß nur ein reeller Parameter p frei ist, da nur die Matrix $\begin{pmatrix} p & 0 \\ 0 & p \end{pmatrix}$ einen doppelten Eigenwert hat. Man kann also im allgemeinen nur durch Veränderung von drei Parametern ein Zusammenfallen von zwei Eigenwerten erreichen.

Haben wir es mit einer reellen Hermiteschen Matrix zu tun, so ändert sich an dem Vorangehenden nur das, daß man überall reelle orthogonale Matrizen an die Stelle der unitären setzen muß. Die Anzahl der freien Parameter einer reellen orthogonalen Matrix von n Dimensionen ist $\frac{1}{2} n (n-1) = \binom{n}{2}$, so daß die Anzahl der freien Parameter im reellen Fall $\binom{n}{2} + f - \binom{g_1}{2} - \binom{g_2}{2} - \ldots - \binom{g_f}{2}$ beträgt. Für die allgemeine reelle symmetrische Matrix ergibt dies $\frac{1}{2} n (n+1)$; soll ein doppelter Eigenwert da sein, so haben wir $\frac{1}{2} n (n+1) - 2$: in diesem Fall genügt es schon, zwei reelle Parameter zu verändern dürfen, um zwei Eigenwerte zum Zusammenfallen zu bringen.

Bei der Analyse der Struktur der Terme atomarer Systeme konnten die Eigenwerte in verschiedene Gruppen eingeteilt werden, jede Gruppe war etwa durch eine azimutale Quantenzahl, den Spiegelungscharakter, und das Multiplettsystem gekennzeichnet und solange die bezügliche Sym-

1) Man sollte meinen, daß das Zusammenfallen von zwei (natürlich reellen) Eigenwerten nur eine reelle Bedingung ergibt. Es soll aber gerade gezeigt werden, daß ein singulärer Fall vorliegt und sich die Zahl der Bedingungen so erhöht.

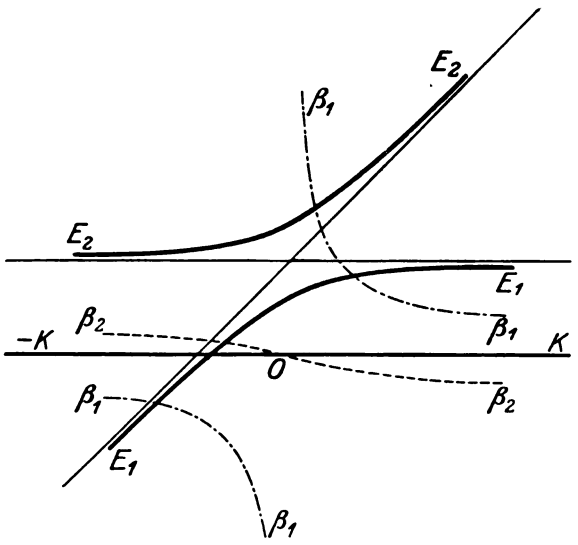
1) Es sind n reelle Diagonalelemente und $\frac{1}{2}(n-1)n$ komplexe Elemente oberhalb der Hauptdiagonale.

Digitized by Google

metrie nicht gestört wird, hat kein Term der einen Gruppe irgendeine „Kenntnis" von den Termen der anderen Gruppe[1]). Terme verschiedener Gruppen (d. h. verschiedener Transformationseigenschaft) haben sich beliebig überkreuzt. Außerdem waren sämtliche Terme der meisten Gruppen mehrfach entartet. Dies steht jedoch in keinem Widerspruch zu dem Vorangehenden, da hier das „im allgemeinen" nicht zutrifft, da eine genügende Anzahl von Matrixelementen immer identisch verschwindet. Ebenso wie in der Gruppentheorie der Terme angenommen werden konnte, daß keine „zufälligen Entartungen" vorkommen, können wir hier annehmen, daß keine Beziehungen existieren, die nicht aus der Symmetrie des Systems auf gruppentheoretischem Wege folgen würden, also, daß innerhalb einer Termgruppe immer der „allgemeine Fall" vorliegt.

2. Für den Fall von zwei nahe aneinander vorbeigehenden Eigenwerten wollen wir die Verhältnisse noch rechnerisch verfolgen. Dazu benutzen wir das Schrödingersche Störungsverfahren[2]), indem wir die Veränderung der Eigenwerte und Eigenfunktionen des Operators $H + \varkappa V$ bei wachsendem $\varkappa$ betrachten, wobei wir jedoch annehmen, daß die Entfernung von zwei Eigenwerten — etwa E_1 und E_2 — in der Größenordnung von $\varkappa V_{11}$ oder $\varkappa V_{22}$ liegt.

In der Figur sind die Eigenwerte als Funktion von[3]) $\varkappa$ (die ausgezogenen Kurven) aufgetragen. Es ist dabei das ursprüngliche $\varkappa$ so durch eine neue Variable $\varkappa + c$ ersetzt, daß für $\varkappa = 0$ die beiden Kurven parallel verlaufen.



Für $\varkappa = 0$ seien die Eigenfunktionen $\varphi_1(0) = \psi$ und $\varphi_2(0) = \psi'$ die Eigenwerte $E_1(0) = E - \varepsilon$ und $E_2(0) = E + \varepsilon$. Dann setzen wir an

$$\varphi_1(\varkappa) = a_1(\varkappa)\psi + a_1'(\varkappa)\psi' + \sum_\nu a_{1\nu}(\varkappa)\psi_\nu$$
$$\varphi_2(\varkappa) = a_2(\varkappa)\psi + a_2'(\varkappa)(\psi' + \sum_\nu a_{2\nu}(\varkappa)\psi_\nu \quad (4)$$

und erhalten, indem wir dies in

$$(H + \varkappa V)\varphi_1(\varkappa) = E_2(\varkappa)\varphi_1(\varkappa)$$
$$(H + \varkappa V)\varphi_2(\varkappa) = E_2(\varkappa)\varphi_2(\varkappa) \quad (5)$$

einführen und

$$(\psi, V\psi) = v;\ (\psi', V\psi') = v''$$
$$(\psi', V\psi) = v';\ (\psi, V\psi') = (V\psi, \psi') = \tilde{v}' \quad (6)$$

setzen, in bekannter Weise (durch Koeffizientenvergleich) für $E_1(\varkappa)$

$$(E - \varepsilon + \varkappa v - E_1(\varkappa))a_1(\varkappa) + \varkappa\tilde{v}'a_1'(\varkappa) = 0$$
$$\varkappa v' a_1(\varkappa) + (E + \varepsilon + \varkappa v'' - E_1(\varkappa))a_1'(\varkappa) = 0 \quad (7)$$

Die Determinante dieses Gleichungssystems Null gesetzt ergibt für $E_1(\varkappa)$ (unter Beachtung von $v = v''$, was aus der Parallelität der $E_1(\varkappa)$ und $E_2(\varkappa)$ Kurven für $\varkappa = 0$ folgt)

$$E_1(\varkappa) = E + \varkappa v - \sqrt{\varepsilon^2 + \varkappa^2 v'^2} \quad (8)$$

und entsprechend für $E_2(\varkappa)$

$$E_2(\varkappa) = E + \varkappa v + \sqrt{\varepsilon^2 + \varkappa^2|v'|^2}. \quad (8a)$$

Die beiden Kurven $E_1(\varkappa)$ und $E_2(\varkappa)$ bilden also die beiden Äste einer Hyperbel. Die Steigung der beiden Asymptoten ist $v - |v'|$ bzw. $v + |v'|$, die minimale Entfernung der beiden Äste 2ε, die Entfernung nimmt auf das Doppelte zu, wenn $\varkappa = \frac{\sqrt{3}\varepsilon}{|v'|}$ wird, die Dauer des Vorbeigehens ist $\Delta\varkappa \sim \frac{2\sqrt{3}\varepsilon}{|v'|}$.

Die Eigenfunktionen $\varphi_1(\varkappa)$ und $\varphi_2(\varkappa)$ sind — wenn man sich auf die erste Näherung beschränkt — nach (4) Linearkombinationen von ψ und ψ', zu ihrer Kennzeichnung genügt es

$$\beta_1(\varkappa) = \frac{a_1(\varkappa)}{a_1'(\varkappa)} \text{ und } \beta_2(\varkappa) = \frac{a_2(\varkappa)}{a_2'(\varkappa)} \quad (9)$$

zu berechnen. Diese ergeben sich zu

$$\beta_1(\varkappa) = \frac{\varkappa\tilde{v}'}{\varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 + \varkappa^2 v'^2}} = \frac{\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 + \varkappa^2|v'|^2}}{\varkappa v'} \quad (10)$$

$$\beta_2(\varkappa) = \frac{\varkappa\tilde{v}'}{\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 + \varkappa^2 v'^2}} = \frac{\varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 + \varkappa^2|v'|^2}}{\varkappa v'} \quad (10a)$$

und sind in der Figur gestrichelt aufgetragen, wobei natürlich v' reell angenommen werden mußte.

1) Siehe z. B.: E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **40**, 883, 1927 (S. 892) und **43**, 624, 1927.

2) Sie ist hier mit dem Born, Heisenberg, Jordanschen identisch.

3) In der Figur steht K und $-K$ an Stelle von $\varkappa$ und $-\varkappa$.

Digitized by Google

Man sieht, daß für sehr kleine $\varkappa$

$$\beta_1(-\infty) = \frac{\tilde{v}'}{|v'|};\ \beta_2(-\infty) = -\frac{\tilde{v}'}{|v'|}, \quad (11)$$

während für sehr große $\varkappa$

$$\beta_1(\infty) = -\frac{\tilde{v}'}{|v'|};\ \beta_2(\infty) = \frac{\tilde{v}'}{|v'|}, \quad (11a)$$

gilt, so daß β_1 in β_2 und β_2 in β_1 übergeht. Für $\varkappa$ für die $|\varkappa v'| \gg 1$ ist, verhalten sich Eigenwerte und Eigenfunktionen so, als ob sie sich überkreuzen würden[1]).

Die v, v' sind die Matrixelemente von V berechnet mit denjenigen Eigenfunktionen ψ, ψ', die die richtigen Linearkombinationen für $\varkappa = 0$ sind. Es ist oft nützlich, den kleinsten Abstand 2ε und $\Delta\varkappa$, die „Dauer des Vorbeigehens" mit den Matrixelementen V_{11}, $V_{12} = \tilde{V}_{21}$, V_{22} auszudrücken, die mit Hilfe der Eigenfunktionen bei einem beliebigen $\varkappa$ gebildet werden können.

Man erhält nach etwas umständlicher Rechnung für die kleinste Entfernung der Eigenwerte

$$(E_2 - E_1)_{\min} = 2\varepsilon = \sqrt{\frac{|V_{12}|^2 (E_2 - E_1)^2}{\frac{1}{4}(V_{11} - V_{22})^2 + |V_{12}|^2}} \quad (12)$$

für $\Delta\varkappa$, die Dauer des Vorbeigehens

$$\Delta\varkappa = \frac{2\sqrt{3}\varepsilon}{|v'|} = \frac{\sqrt{3}(E_2 - E_1)|V_{12}|}{\frac{1}{4}(V_{11} - V_{22})^2 + |V_{12}|^2}. \quad (13)$$

Der Wert $(E_2 - E_1)_{\min}$ wird für

$$\varkappa = \frac{1}{4}\frac{(V_{11} - V_{22})(E_2 - E_1)}{\frac{1}{4}(V_{11} - V_{22})^2 + |V_{12}|^2} \quad (14)$$

angenommen. Ist $V_{12} = 0$ wie immer, wenn E_1 und E_2 in verschiedene Termgruppen gehören, so wird sowohl (12) als auch (13) gleich 0; das sind dann ausnahmsweise doch die Verhältnisse der Überkreuzung.

Wird der Parameter $\varkappa$ nicht nur gedanklich aufgefaßt, sondern ändert man ihn wirklich am mechanischen System selber, so erfolgt die Änderung adiabatisch (d. h. $\varphi_1(-\infty)$ geht in $\varphi_1(\infty)$ und $\varphi_2(-\infty)$ — in $\varphi_2(\infty)$ über), wenn

$$\Delta\varkappa \gg \frac{h}{2\varepsilon}\frac{d\varkappa}{dt} \quad (15)$$

ist; ist dagegen

$$\Delta\varkappa \ll \frac{h}{2\varepsilon}\frac{d\varkappa}{dt}, \quad (16)$$

so geht $\varphi_1(-\infty)$ in $\varphi_2(\infty)$, $\varphi_2(-\infty)$ in $\varphi_1(\infty)$ über. In diesem Fall hat die Wellenfunktion keine Zeit sich zu ändern.

3. Eine Anwendung kann das Vorangehende vor allem auf Zuordnungsfragen finden. U. a. folgt die Zuordnungsregel für den Übergang von schwachen in starke Magnetfelder[1]). Terme mit gleichem m überkreuzen sich nicht. Sogar bei gleichzeitiger Änderung eines magnetischen und in derselben Richtung liegenden elektrischen Feldes wird man keine Überkreuzung erreichen können, da die Differentialgleichung komplex ist und zur Erreichung einer Überkreuzung drei Parameter notwendig wären. Ändert man auch den Winkel der beiden Felder, so läßt sich eine Überkreuzung erzwingen.

Bei der Anwendung auf Fragen der Zuordnung von Molekeltermen zu Termen getrennter Atome sind jedoch die Bemerkungen von F. Hund[2]) zu berücksichtigen, unsere Formeln (12), (13) gestatten prinzipiell eine Übersicht der Verhältnisse.

Auch für den Adiabatensatz dürfte das Vorangehende nicht ganz ohne Belang sein, da die Verhältnisse bei „Überkreuzungen" wohl niemals ganz klar waren.

Die wichtigste Anwendung scheint sich aber bei der Londonschen Theorie der chemischen Reaktion zu ergeben[3]). Wir wollen darauf hier nicht näher eingehen, nur auf folgenden Umstand hinweisen: Im l. c. betrachteten Falle dreier Atome, deren eines in einer durch die beiden anderen gelegten Ebene beweglich ist, haben wir zwei freie Parameter, etwa die X und Y Koordinate des beweglichen Atoms. Da die Differentialgleichung reell ist, ist ein Zusammenfallen zweier Eigenwerte zwar möglich, aber nur in einzelnen Punkten. In der Tat kommt es nach F. London in erster Näherung nur in einem einzelnen Punkt vor. Es gilt das nun nach dem Vorangehenden streng, d. h. in beliebig hoher Näherung. Man kann also eine untere und eine obere Energiefläche unterscheiden, die nur einzelne Punkte gemeinsam haben. Diese Betrachtung läßt sich noch verallgemeinern und gestattet dann einen Einblick in den Mechanismus mehratomiger Systeme.

1) Auf diesen Punkt hat bereits F. Hund wiederholt hingewiesen.

1) A. Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. **8**, 257, 1922; A. Landé, Zeitschr. f. Phys. **19**, 112, 1923.

2) Zeitschr. f. Phys. **52**, 601, 1928. Bei streng adiabatischer Auseinanderführung der Atome würden sich nach dem Vorangehenden — wegen der Spinwechselwirkung — auch Terme verschiedener Multiplettsysteme nicht kreuzen. In diesem Fall ist jedoch die Exzentrizität der Hyperbel (wegen der Kleinheit von V_{12}, der Spinwechselwirkung) so klein, daß die Hyperbel praktisch in zwei sich schneidende Gerade ausartet. Dasselbe muß nach F. London für zwei Terme gelten, deren einer zwei aneinandergebrachten Atomen (K und F) und deren anderer zwei aneinandergebrachten Ionen (K^+ und F^-) entspricht, wenn die Überschneidung in großer Entfernung erfolgt (Zeitschr. f. Phys. **46**, 455, 1928, S. 475).

3) F. London, Sommerfeld Festschrift. S. 104 S. Hirzel. 1929.

(Eingegangen 25. Mai 1929.)

Digitized by Google

Über die Beziehung zwischen Widerstand und Wärmeübergang bei der Strömung in Rohren.

Von L. Schiller und Th. Burbach.

Vor einiger Zeit haben wir an dieser Stelle[1]) einen Weg gezeigt, um zu einer für alle Flüssigkeiten gültigen Gleichung zu kommen, die den Wärmeübergang aus dem Strömungswiderstand zu berechnen gestattet. Etwas später hat der eine von uns an gleicher Stelle[2]) auf Grund einer Ähnlichkeitsbetrachtung die Voraussetzung für die Gültigkeit jener Gleichung etwas schärfer formuliert.

Im Hinblick auf das Folgende seien die Ergebnisse kurz wiederholt. Man erhält die Gleichung:

$$\frac{\alpha d}{\lambda} = \frac{\psi^{(\mathrm{Pé})}}{4} \cdot \mathrm{Pé},$$

worin α die Wärmeübergangszahl, d den Rohrdurchmesser und ψ (Pé) den Widerstandskoeffizienten aus der Gleichung des hydraulischen Widerstands bedeutet, genommen für Rey = Pé. Als Voraussetzung für die Zulässigkeit dieser Gleichung ergab sich die Forderung, daß das turbulente Geschwindigkeitsprofil der vorhandenen Strömung (Rey_1) ähnlich dem Profil der in die Formel eingehenden Strömung ($\mathrm{Rey}_2 = \mathrm{Pé}$) ist (z. B. $^1/_7$-Potenzgesetz). Statt dessen können wir im Sinn der Prandtl-Kármánschen Ähnlichkeitsbetrachtung auch fordern, daß das Widerstandsgesetz die Form eines einfachen Potenzgesetzes hat (z. B. Blasiussches Gesetz). Wir haben a. a. Ort[1]) zunächst das Blasiussche Gesetz zugrunde gelegt, jedoch bereits darauf hingewiesen, daß natürlich unsere Ableitung sofort auch auf andere Gesetze anwendbar sei. Kürzlich hat nun Herr Tarassenko — ohne über unsere Arbeit hinausgehende methodische Neuerungen — die entsprechende Formel für das $^1/_8$-Potenzgesetz aufgestellt[3]), die ja wohl entsprechend den neueren hydraulischen Messungen für höhere Reynoldssche Zahlen in einem gewissen Bereich besser stimmen kann. Aber die Gesamtheit dieser neueren hydraulischen Ergebnisse über das Widerstandsgesetz der Rohrströmung (Stanton and Pannell, Jakob und Erk) läßt erkennen, daß wir es nicht mit einem einheitlichen Potenzgesetz zu tun haben, daß also weder das $^1/_7$- noch das $^1/_8$-Potenzgesetz über größere Bereiche wirklich gute Resultate wird liefern können. Und es erhebt sich demgemäß die Frage, ob es nicht doch möglich ist, einen Weg zu finden, um auch bei Nichtexistenz eines einfachen Potenzgesetzes, sondern bei einem verwickelter gebauten, zu einer entsprechenden Beziehung zwischen Wärmeübergang und Widerstand zu kommen.

Dies erscheint nun tatsächlich möglich auf Grund folgender Überlegung. Das Ergebnis der oben genannten Ähnlichkeitsbetrachtung[2]) war, daß ein dem vorhandenen Temperaturfeld ähnliches Geschwindigkeitsfeld existiert, und zwar bei einer Reynoldsschen Zahl bestimmt durch Rey = Pé, unter der Voraussetzung, daß deren turbulentes Kernprofil dem vorhandenen Geschwindigkeitsprofil ähnlich ist (d. h. einfaches Potenzgesetz für den Widerstand). Da diese Voraussetzung tatsächlich nicht erfüllt ist, existiert auch das entsprechende Geschwindigkeitsfeld spontan tatsächlich nicht. Wir können es uns jedoch durch einen entsprechenden Mechanismus hervorgebracht denken. Für dieses „künstlich hervorgebrachte" Profil machen wir nun die naheliegende Annahme, daß auch für diese Strömung die Prandtl-Kármánsche Ähnlichkeitsbetrachtung gültig sei, d. h. daß die ψ — Rey-Kurve (Fig. 1 schematisch) zwischen den beiden Reynoldsschen Zahlen Rey_1 und $\mathrm{Rey}_2 = \mathrm{Pé}$ in logarithmischer Darstellung eine Gerade wäre, und zwar, da ja die Neigung der ψ — Rey-Kurve die Geschwindigkeitsverteilung bestimmt und wir von der gegebenen Geschwindigkeitsverteilung ausgehen müssen, eine Gerade mit der Neigung der Tangente an der Stelle Rey_1. Der Schnittpunkt der Tangente an Rey_1 mit der Senkrechten $\mathrm{Rey}_2 = \mathrm{Pé}$ liefert dann $\psi_{\mathrm{Rey}_1 = \mathrm{Pé}}$ d. h. den ψ-Wert, den wir für unsere Gleichung brauchen.

Da $\mathrm{Pé} = \dfrac{\mathrm{Rey}}{\mathrm{Pr}}$ ist, worin $\mathrm{Pr}^4) = \dfrac{\lambda}{c\mu}$ (c = spez. Wärme, μ = Zähigkeit), so wird für Pr = 1 (annähernd für Gase) $\mathrm{Pé} = \mathrm{Rey}_1 = \mathrm{Rey}_2$, und je kleiner bei festem Rey_1 Pr wird, desto größer

1) L. Schiller u. Th. Burbach, Wärmeübergang strömender Flüssigkeit in Rohren. Physik. Zeitschr. **29**, 340—342. 1928.

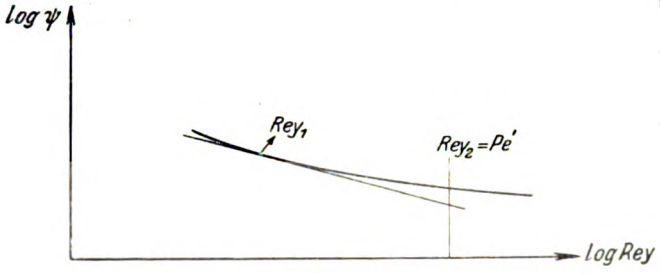
2) L. Schiller: „Zwei neue Ähnlichkeitsgesetze für das Temperaturfeld turbulent strömender Flüssigkeiten und ihre Bedeutung für den Wärmeübergang." Physik. Zeitschr. **29**, 690—691. 1928. S. auch Z. a. M. M. **8**, 453, 1928.

3) S. Tarassenko, „Über den Wärmeaustausch bei turbulenter Strömung einer Flüssigkeit oder eines Gases". Physik. Zeitschr. **30**, 252—256, 1929. Herr Tarassenko lehnt sich hierin mehrfach so stark gerade an unsere oben genannte Arbeit[1]) an, daß wir uns wundern, sie nicht von ihm genannt zu sehen. Lediglich in der Zusammenfassung am Schluß wird der Name des einen von uns mit einer anderen Literaturstelle genannt.

4) Wir übernehmen sehr gern von Herrn Tarassenko die Bezeichnung „*Pr*" für diese bisher σ bezeichnete Zahl, da ihre besondere Bedeutung in Prof. Prandtls grundlegender Untersuchung erstmals gezeigt wird.

Digitized by Google

wird Pé und auch $Rey_2 = Pé$, d. h. desto weiter rückt Pé auf der Tangente nach rechts und desto weiter entfernt sich $\frac{\alpha d}{\lambda}$ von dem Wert für Pr = 1 nach größeren Werten, und je kleiner — bei festem Pé — Pr ist, desto kleiner ist Rey_1 und $\frac{\alpha d}{\lambda}$. Auf diese Weise wird also jetzt wieder, wie es der all-



gemeinen strengen Ähnlichkeitsbetrachtung entspricht, $\frac{\alpha d}{\lambda}$ eine Funktion der beiden Variablen Rey und Pr[5]), während bei Vorhandensein eines reinen Potenzgesetzes (für beliebige Pr) oder für den Fall Pr = 1 (bei beliebigem Widerstandsgesetz) sich bei unserer Theorie $\frac{\alpha d}{\lambda}$ auf die Funktion einer Variablen (Pé) reduziert. Um einen quantitativen Überblick zu geben, ist in Tab. 1 $\frac{\alpha d}{\lambda}$ als Funktion von Rey und Pr, in Tab. II als

Tabelle I.

$Rey = \frac{u \cdot d}{\nu}$	Pr = 1	Pr = 1/2	Pr = 1/4	Pr = 1/10
$20 \cdot 10^3$	65	109	184	362
40	110	186	318	640
60	149	257	434	890
80	188	322	560	1146
100	223	385	662	1383
160	324	564	982	2052
200	386	673	1186	2470
400	681	1200	2108	4480
600	951	1677	2982	6375
800	1206	2132	3784	8040
1000	1448	2565	4570	9700
1200	1680	2982	5280	11340

Funktion von Pé und Pr, in größerem Bereich aufgeführt. Die Berechnung stützt sich auf neuere, nach größeren Rey-Werten hin ausgedehnte, noch unveröffentlichte ψ-Bestimmungen,

5) Insofern besteht eine äußere Ähnlichkeit mit Prandtls Gleichung (Physik. Zeitschr. **29**, 487, 1928), Prandtl erhält jedoch die Abhängigkeit von 2 Variablen bereits bei einfachem Potenzgesetz.

Tabelle II[6]).

$Pé = \frac{u \cdot d \cdot \varrho \cdot c}{\lambda}$	Pr = 1	Pr = 1/2	Pr = 1/4	Pr = 1/10
$40 \cdot 10^3$	110	109		
60	149	148		
80	188	186	184	
100	223	221	217	
160	324	322	318	
200	388	386	378	362
400	681	673	662	640
600	951	942	932	890
800	1206	1200	1186	1146
1000	1448	1445	1413	1383
1200	1680	1677	1650	1611
1600	2140	2132	2108	2052

die im hiesigen Laboratorium durch Herrn Hermann ausgeführt wurden. Was die Übereinstimmung mit der Erfahrung anbelangt, so erscheint die Isolierung der verschiedenen sonstigen, den Wärmeübergang beeinflussenden Variablen heute noch nicht so weit geführt, daß eine bündige Prüfung möglich wäre. Immerhin ist das Ergebnis unserer bisherigen eigenen Messungen insofern in qualitativer Übereinstimmung mit den obigen Entwicklungen, als mit abnehmendem Pr (bei Pé = konst.) $\frac{\alpha d}{\lambda}$ einheitlich zu kleineren Werten rückt.

6) Die Lücken bei kleinen Pé und Pr rühren daher, daß unsere neueren ψ-Messungen, die den Berechnungen zugrunde liegen, nicht zu den entsprechenden kleineren Rey-Werten reichen.

Leipzig, Abteilung für angewandte Mechanik und Thermodynamik des Physikalischen Instituts. 8. Mai 1929.

(Eingegangen 27. Mai 1929.)

Über den Bau eines großen Elektromagneten.

Von A. Glaser.

Im folgenden soll berichtet werden über den Bau und die Eigenschaften eines großen Elektromagneten, den ich in den verflossenen Jahren im Physikalischen Institut der Universität München mit Mitteln, die ich der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften verdanke, erbaut habe. Ich möchte betonen, daß ich diesen Magneten nicht etwa deswegen beschreibe, weil ich glaubte, daß seine Konstruktion irgendein neues Prinzip von besonderem wissenschaftlichen Werte enthielte, sondern allein — entsprechend dem Wunsche zahlreicher Physiker — um zu

Digitized by Google

zeigen, daß es möglich ist einen so großen Elektromagneten in einem gut eingerichteten Hochschulinstitute selbst herzustellen. Größte Einfachheit der Konstruktion, die sich in möglichst einfacher Herstellungsweise und billigem Herstellungspreise auswirken sollte, war daher das hauptsächliche Leitmotiv.

Die Konstruktionsprinzipien für große Magnete haben sich ja seit Pierre Weiß, mit einziger Ausnahme des Boasschen Magneten, kaum verändert. Ich habe mich zu dem Weißschen Prinzipe der Wasserkühlung als dem einfacheren entschlossen. Es stellt das Boassche Prinzip zwar die entschieden elegantere Lösung des Problems dar. Der zur Betätigung der Luftkühlung in den Magneten eingebaute Motor scheint mir aber geeignet zu sein, in mancher Hinsicht störend zu wirken, z. B. wohl bei allen empfindlichen magnetostatischen Messungen. Zudem ist die Wasserkühlung zweifellos die wirksamere. Mit ihrer Hilfe kann man den ganzen Magneten selbst bei beträchtlichen Belastungen noch praktisch kalt halten, wenn man über die nötigen Wasserdrucke verfügt. Und dies ist für manche Versuche doch sehr wesentlich, vor allem dann, wenn man Felder von höchster Konstanz und großer Stärke benötigt. Denn wenn sich der Magnet beim Stromdurchgange auch nur bis zu technisch zulässigen Temperaturen erwärmt, so verfügt man während der unter Umständen beträchtlich langen Zeit, welche bis zum Eintritt stationärer Verhältnisse verstreicht, über kein konstantes Magnetfeld (Widerstandsänderung des Leitungsmaterials, Suszeptibilitätsänderung des Eisens), muß also warten, und das kostet Zeit und Strom. Der einzige Unterschied, den mein Magnet von dem Weißschen in konstruktiver Hinsicht aufweist, ist die Einrichtung zur Verstellung der Polspitzen. Beim Weißschen Magneten können die Polspitzenabstände bekanntlich in der Weise variiert werden, daß die Polspitzen mehr oder weniger weit aus den Magnetschenkeln, die die Spulen tragen, herausgeschoben werden. Das hat aber den Nachteil, daß dabei die Spulen selbst feststehen bleiben, man also den Spielraum zwischen den Spulenwänden nicht verändern kann, so daß man bei der Anordnung eventueller voluminöserer Apparatteile außerhalb des stärksten Magnetfeldes, aber doch in der Nähe der Polspitzen sehr beengt ist. Bei meinem Magneten nun bewegen sich die Polspitzen mitsamt Magnetschenkeln und Spulen relativ zu dem walzenförmigen Joch. Für den Fall, daß man bei großem Spulenabstande ein kleines Interferrikum benötigt, ist ein verlängertes Polspitzenpaar vorgesehen, das dem normalen magnetisch äquivalent ist (s. Fig. 1) Diese Anordnung der Polverschiebung bietet noch den weiteren Vorteil, daß ihre immer sehr kantenreichen Konstruktionselemente sich in jener Gegend des Magneten befinden, in welcher das Eisen infolge der großen Querschnitte, die dort verwendet werden können, die geringste Magnetisierung aufweist, Streuverluste also so weit wie möglich vermieden werden. Auch der magnetische „Widerstand" des Überganges zwischen Magnetschenkel und Joch wird durch die großen Berührungsflächen stark herabgedrückt.

Bei der Konstruktion eines Elektromagneten muß man davon ausgehen, ein wie hohes mittleres Feld man in einem bestimmten Raume zu erzeugen beabsichtigt. Daraus ergibt sich dann zwangsläufig der Eisenquerschnitt in den Spulen. Denn die im allgemeinen etwas oberhalb von 20 000 Gauß liegenden Sättigungswerte der magnetischen Induktion jener Eisensorten, die für den Magnetbau in Betracht kommen, geben für jeden Eisenquerschnitt einen maximalen magnetischen Fluß, der nicht überboten werden kann. Die Wirkung der Polspitzen ist dann die, daß sie die im Eisenkerne der Spulen parallel und annähernd mit gleichmäßiger Dichte verlaufenden magnetischen Kraftlinien an der engsten Stelle des Interferrikums etwas konzentriert. Hierbei läßt sich erfahrungsgemäß — auch wenn man Kegelstutzpole verwendet — keine beliebig hohe Konzentration des magnetischen Flusses erzielen. Der mittlere[1]) magnetische Fluß zwischen den Flächen der Kegelstutzpole wird das 2,5-fache des Flusses, der im Eisen eine gleichgroße Fläche durchsetzt, im allgemeinen kaum überschreiten können. Aus dem soeben Gesagten ergibt sich, daß es sinnlos ist, gegen die Verwendung großer Eisenmassen im Magnetbau zu polemisieren, wie dies zuweilen geschieht. Wer beträchtliche Feldstärken in großen Räumen erzielen will, muß naturnotwendig erhebliche Eisenquerschnitte aufwenden.

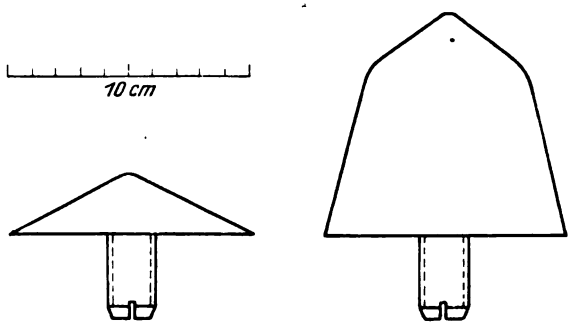


Fig. 1.

Der vorliegende Magnet sollte in einem Raume von 10 mm³, d. h. zwischen Kegelstutzpolen mit Stirnflächen von 3 mm Durchmesser

1) Das Feld ist hier natürlich inhomogen.

Digitized by Google

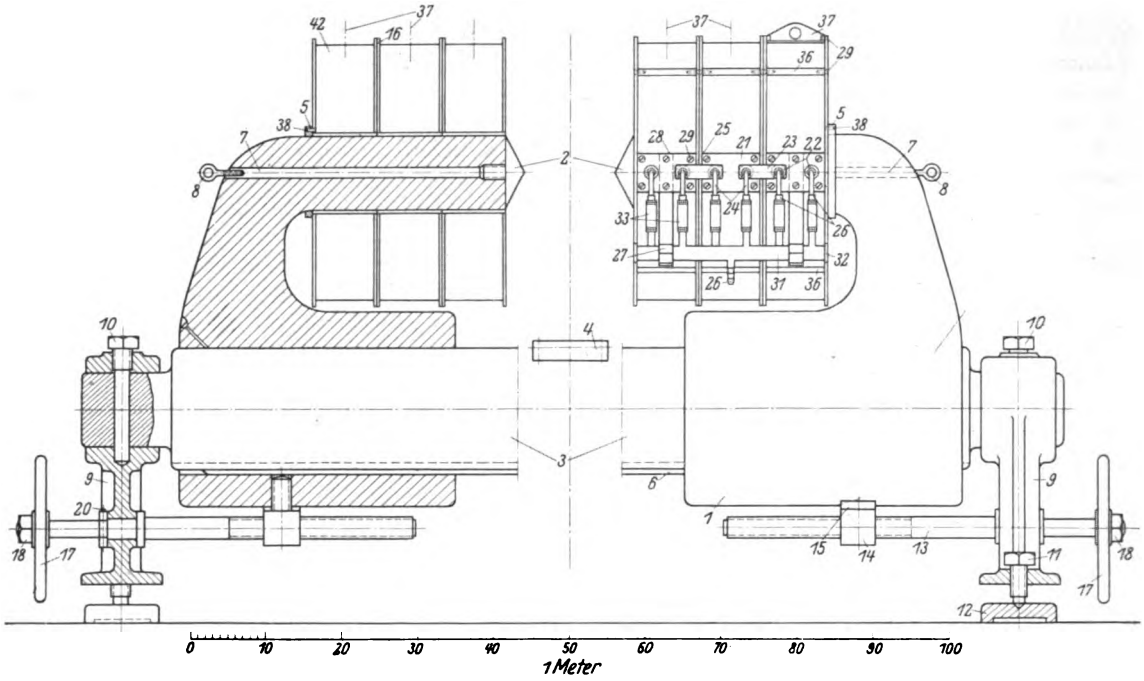


Fig. 2.

Stückliste.

Nr.	Benennung	Stck.	Material	Bemerk.	Nr.	Benennung	Stck.	Material	Bemerk.
1	Magnetschenkel . . .	2	S. M. E.		26	Anschlußstutzen . .	32	Messing	für Pos. 24, 31, 34
2	Spitzpolkegel	2	„		27	Wasserverteiler-halter	4	„	
3	Schenkeljoch	1	„		28	Winkelträger	94	„	
4	Jochtisch	1	Messing		29	Schrauben 4 mm . . L. H. Versenkk. .	91	„	Länge 30 DIN
5	Schrumpfring	2	„		30	Schrauben 4 mm . . L. H. Zylinderkopf	4	„	
6	Führungsfeder . . .	1	S. M. E.		31	Wasserverteiler . . .	4	„	
7	Füllstange	2	„		32	Verschlußstopfen . .	9	„	
8	Zugschraube	2	Messing		33	Gummistutzen	12	Dopp. Leinwd.	
9	Auflager	2	„		34	Verbindungs-T-Stück	2	Messing	
10	Stiftschraube	2	„		35	Gummischlauch 0,70 m lang	4	Dopp. Leinwd.	zu Pos. 34 u. 31
11	Stellschraube	4	Fl. E.		36	Distanzstück	24	Messing	zu Pos. 16
12	Stellschraubensteller	4	Grauguß		37	Hebebügel	6	„	„
13	Spindel	2	Stahl		38	Madenschraube . . .	2	„	„
14	Spindeltriebmutter .	2	Messing		39	Schraubenzieher[1]) . .	1	Eisen	
15	Zwischenstück	2	„		40	Planpol[1])	2	S. M. E.	zu Pos. 2, 40, 41
16	Spulenkörper	6	„		41	Stumpfpolkegel[1]) . .	2	„	
17	Handrad	2	„		42	Wicklungsrohr 330 m pro Spule .	6	Kupfer	um-sponnen
18	Handradmutter . . .	2	„						
19	Stellring	2	Stahl						
20	Kegelstift	2	„	zu Pos. 19					
21	Klemmbrett	6	Perinax						
22	Hohlklemme mit Muttern	12	Messing						
23	Verbindungslasche .	4	„						
24	Rohrwinkelstück . .	12	Kupfer	Material Pos. 42					
25	Klemmbrettwinkel .	12	Messing						

1) Zubehör! in Fig. 2 nicht gezeichnet.

in 1 mm Abstand ein mittleres Feld von 50 000 Gauß ergeben. Das bedingt einen Durchmesser von etwa 10 cm für den Eisenkern in den Magnetspulen. Die übrigen Eisenquerschnitte ergeben sich dann auf Grund der Forderung, daß im Joche der halbe Sättigungswert (10 000 Gauß) nicht erreicht sein sollte, und daß in den Schenkeln ein stetiger Übergang stattfinden soll, von dem Induktionswerte, der im Spulenkerne herrscht, zu dem im Joche vorhandenen. Form und

Digitized by Google

Größe der genannten Eisenteile läßt Fig. 2 erkennen[1]).

Aus den Dimensionen des Eisens und denjenigen des Interferrikums sowie den entsprechenden Permeabilitäten errechnet sich die Magnetomotorische Kraft, die nötig ist, um den die Spulenkerne sättigenden magnetischen Fluß zu erzeugen, d. h. die erforderliche Anzahl von Ampèrewindungen. Die sich aus der Theorie ergebende Windungszahl habe ich nun noch mit einem reichlich bemessenen Zuschlage versehen, entsprechend der Erfahrung, daß eine derartige „Reserve" an Ampèrewindungen immer dann von großem Nutzen ist, wenn man Felder von größerer Ausdehnung herauszustellen genötigt ist. So ergaben sich 1980 Windungen, die auf die 6 Teilspulen gleichmäßig verteilt, 330 Windungen pro Spule ergeben, oder 990 pro Schenkel.

Die wichtigste Frage beim Bau des Magneten ist die Wahl des Eisens. Wohl gibt es heute Speziallegierungen mit allen erdenklichen Eigenschaften. Wegen ihres meist recht hohen Preises scheiden diese aber von vornherein aus. Es blieb also nur Dynamostahlguß oder -Schmiedeeisen. Ich habe mich zu letzterem entschlossen, da es in handelsüblichen Qualitäten stets außerordentlich homogen (ohne Lunker und Hartstellen) und von vorzüglichen magnetischen Eigenschaften ist. Besonders seine schmale Hysteresisschleife kommt dem zustatten, der das Magnetfeld durch Betriebsstromkontrolle allein konstant halten will. Der Magnetkörper ist also aus Siemensmartineisen (feinkörnige Qualität) geschmiedet. Nach dem Schmieden wurden die Stücke einem einwöchentlichen Glühprozesse unterworfen, dergestalt, daß das Eisen jeweils am Vormittage langsam bis auf helle Rotglut angeheizt wurde, mittags zugeschüttet und dann wieder langsam abgekühlt wurde. Auf diese Weise war die Sicherheit gegeben, daß alle durch den Schmiedeprozeß hervorgerufenen Inhomogenitäten wieder ausgeglichen wurden. Zu bemerken ist hier noch, daß die einzelnen Stücke in reichlichen Dimensionen geschmiedet werden müssen, da beim Glühprozesse ein merklicher Abbrand von Eisen stattfindet. Bezüglich der weiteren Bearbeitung der Schmiedestücke ist noch zu sagen, daß die Einpassung der Schenkel in das walzenförmige Joch mit größter Genauigkeit erfolgen muß. Ich bin der Lokomotivfabrik J. A. Maffei, in deren bewährten Händen die Ausführung dieser Arbeiten, sowie der Guß der Lagerböcke und die Anfertigung der Spulen und der Verschiebungseinrichtungen der Schenkel lag, für ihre präzise Arbeit und ihr in jeder Hinsicht freundliches Entgegenkommen zu größtem Danke verpflichtet.

Nächst dem Eisen erfordert die Vorbereitung der Bewicklung und das Bewickeln der Spulen die größte Sorgfalt. Ich habe Kupferrohr von 6 mm äußerem Durchmesser und 0,5 mm Wandstärke, einmal mit Baumwolle umsponnen, verwendet. Wickelt man die 330 Windungen pro Spule in 30 Lagen à 11 Windungen, so benötigt man pro Spule etwas weniger wie 300 m isoliertes Rohr. Nun ist die maximale Fabrikationslänge von Kupferrohr allem Anscheine nach 7 m. Man ist also gezwungen, die 300 m aus Einzelstücken zusammenlöten zu lassen. Es geschah dies in der Weise, daß die beiden zu verbindenden Rohrenden über ein 5 cm langes Kupferröhrchen von 5 mm äußerem Durchmesser und 0,25 mm Wandstärke geschoben wurden und das Ganze hart verlötet wurde. Die Beschaffung der Rohre, ihre Verlötung und Isolierung führte die Zweigniederlassung Essen der Siemens-Schuckert-Werke aus. Auch dieser Firma bin ich für ihr Entgegenkommen sehr zu Dank verpflichtet. Es ist unerläßlich, die fertigen Rohre vor dem Wickeln auf Dichtigkeit zu prüfen. Eine unter Druck eingefüllte Farblösung markiert poröse Stellen auf der weißen Umspinnung das ausgelegten Rohres sicher. (Um Material zur Reparatur poröser Stellen zu haben, bestelle man das Kupferrohr reichlich!). Das Wickeln der Spulen ist eine mühsame Angelegenheit, selbst wenn hierzu eine elektrisch betriebene Wickelvorrichtung zur Verfügung steht[1]). Um die genannte Windungszahl auf einer Spule unterbringen zu können, ist ein kleiner Kunstgriff vonnöten, der es gestattet, das ganze Spulen-

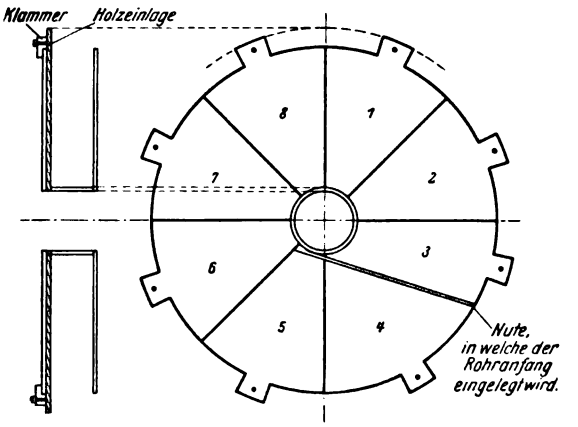


Fig. 3.

1) Die Mutterpausen der genauen Detailpläne besitzt die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft. Von ihr können Abzüge bezogen werden, außerdem liegt je ein Abzug bei der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften und bei der Helmholtz-Gesellschaft.

1) Eine Fräsmaschine mit Zahnradvorgelege ist hierzu sehr geeignet.

Digitized by Google

lumen mit Windungen zu füllen. Man spart zunächst den Raum der ersten Windung durch Einlage von Holzsektoren von entsprechender Stärke in das Spulenlumen (s. Fig. 3) aus und bewickelt den nun noch freien Teil des Lumens

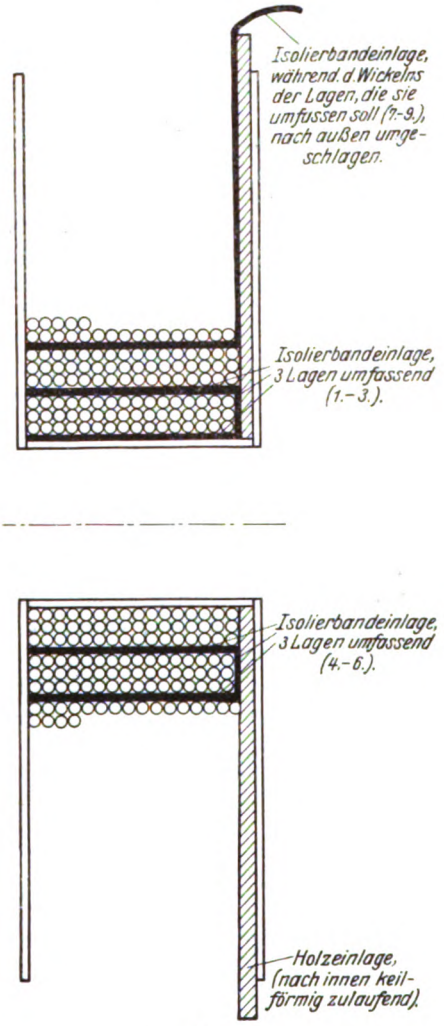


Fig. 4.
(ohne Maßstab!)

mit 29 Lagen à 10 Windungen und einer Lage (der dreißigsten) à $5^1/_2$ Windungen[1]). Dann entfernt[2]) man die Holzsektoren vorsichtig, lötet an den herausstehenden Anfang der innersten Lage ein Stück Rohr von etwas mehr wie 30 m und wickelt in das nach Entfernung des Holzes freiliegende Restlumen nun 29 Lagen à 1 Windung und eine Lage (die dreißigste zu $5^1/_2$ Windungen. Bei der letzteren Operation muß natürlich die Wickelmaschine in umgekehrter Richtung umlaufen, wie bei der ersten[1]). Das Ergebnis dieser Arbeit ist dann eine Spule mit 30 Lagen à 11 Windungen, deren Anfang und Ende sich in der Mitte der obersten Lage befinden[2]). Die 3 Spulen jedes Schenkels werden dann elektrisch hintereinander und hydraulisch parallel geschaltet, letzteres — aus Isolationsgründen — unter Zwischenschaltung kurzer Schlauchstücke[3]) (s. Fig. 2). Der Widerstand der Bewicklung jedes Schenkels beträgt dann ziemlich genau 2 Ohm. Hydraulisch werden dann die beiden Bewicklungen parallel zueinander an die Wasserleitung

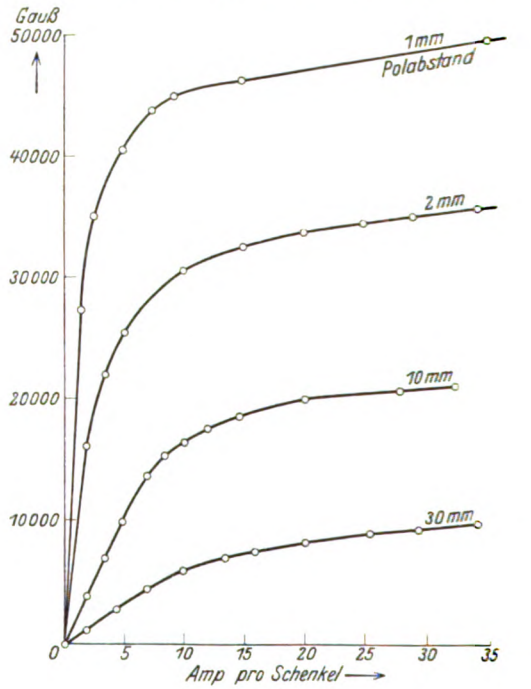


Fig. 5.

1) Um den Windungen, die ja nach Entfernung der Holzsektoren frei halten müssen, bis der Rest der Windungen gewickelt ist, mehr Halt zu geben, legt man zweckmäßig von Zeit zu Zeit an verschiedenen Stellen des Umfanges Isolierbandstücke ein in der Weise wie es die obenstehende Fig. 4 zeigt.

2) Damit sie sich leicht entfernen lassen, lasse man die Sektoren nach Innen etwas keilförmig zuhobeln.

1) Um zu vermeiden, daß die Spulenwände beim Wickeln auseinandergetrieben werden, presse man die Spulen während des Wickelns zwischen zwei kräftige Holzscheiben. Diese werden erst entfernt, wenn nach dem Wickeln die „Distanzstücke" (Stückliste Pos. 36) eingesetzt sind.

2) Um bei eventuellen „Wasserkatastrophen" das Innere der Spule vor Nässe zu schützen, versieht man die fertige, mit Manometer und Druckluft noch einmal auf Dichtigkeit untersuchte Spule mit einem dicken Lacküberzug. Ein mehrmaliger Anstrich mit Excelsiorlack Nr. 100 schwarz von Meirowsky & Co. (Porz a. Rhein) hat sich als zweckentsprechend erwiesen.

3) Es ist zweckmäßig, den Wasserzufluß an dasjenige Ende der Spulenwicklung anzuschließen, das am raschesten ins Spuleninnere führt.

Digitized by Google

geschlossen. Elektrisch kann man sie parallel oder hintereinander schalten, je nach Spannung und Stromstärke, die man zur Verfügung hat.

Die Leistungen des Magneten ergeben sich aus den in Fig. 5 widergegebenen Kurven nach Messungen, die Herr cand. phil. H. Broili am hiesigen Institute ausführte. Die hierbei angewendete Meßmethode war die Induktionsmethode mit sehr kleinen Drehspulen bzw. Zugspulen, die in einem Normalfelde, dessen Feldstärke in der bekannten Weise errechnet werden kann, geeicht wurden. Bei diesen Messungen waren die Bewicklungen der beiden Schenkel parallel zueinander geschaltet. Der Gesamtwiderstand des Magneten war dann 1 Ohm. Im Falle des Polabstandes von 1 mm war die Zugspule so groß, daß sie einen Raum von etwa 10 mm^3 umfaßte, so daß die errechnete Feldstärke das mittlere Feld in diesem Raume darstellt. Da das Feld natürlich inhomogen ist, gibt es in diesem Felde Stellen, an welchen die Feldstärke auch oberhalb des gemessenen Mittelwertes liegt, etwa in der Gegend von 55 000 Gauß. Damit leistet der Magnet ungefähr das gleiche wie die Weißschen Magnete von gleicher Größe. Durch Verwendung von Ferrokobalt-Polspitzen könnte man dann noch 10—12 Proz. höher kommen. Der Aufwand an elektrischer Leistung (4,9 Kilowatt) hält sich dabei in erträglichen Grenzen. Die Kühlwassertemperatur erhöhte sich bei stundenlangem Betriebe bei einem Wasserdrucke von 3 Atm. um keine 10 Grad. Bei 6 Atm. Wasserdruck kann man im Notfalle den Magneten noch leicht doppelt so hoch belasten und sich den schwachen Anstieg, den die Magnetisierungskurve bei 70 Amp. noch zeigt, zunutze machen. Die Breite der Hysteresisschleife wurde bei einer Belastung mit 28,5 Amp. zu 75 Gauß ermittelt, die magnetische Induktion bei 70 Amp. Belastung zu 21 000 Gauß. Eine angenehme Eigenschaft des Magneten muß hier noch erwähnt werden, die große Festigkeit gegen Verbiegung, die Joch und Schenkel gegenüber den gewaltigen Kräften zeigen, die zwischen den magnetisierten Polspitzen bei kleinen Polabständen wirken. (Bei 1 mm Polspitzenabstand beträgt die Verringerung dieses Abstandes unter dem Einfluß stärkster Magnetisierung kaum $^1/_{10}$ mm.)

Die Herstellungskosten beliefen sich auf 5000 M. In dieser Summe sind etwa 500 M. Mechanikerlöhne enthalten. Muß man die Arbeitszeit des Mechanikers nicht in Rechnung ziehen, was in einem wissenschaftlichen Institute ja an sich nicht nötig ist, so hat man mit etwa 4500 M. Herstellungskosten zu rechnen, ein wahrhaft niedriger Preis für einen Magneten von den geschilderten Leistungen und einem Gewichte von immerhin über 12 Zentnern.

Nächst Herrn Geheimrat W. Wien, unserem verstorbenen Institutsdirektor, auf dessen Antrag hin mir die Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft die Mittel zum Bau bewilligte, habe ich der genannten Gesellschaft für diese Mittel vielmals zu danken. Meinem Freunde, Herrn Dipl.-Ing. R. Voit möchte ich auch an dieser Stelle bestens danken für seine bereitwilligste Hilfeleistung bei der Berechnung und Konstruktion des Magneten und der Erstellung der Werkstattzeichnungen. Herrn Oberwerkführer A. Hörtensteiner habe ich schließlich zu danken für die große Sorgfalt, mit der er das mühevolle Wickeln der Spulen, das Armieren derselben und die sonstigen Mechanikerarbeiten besorgte.

(Eingegangen 24. Mai 1929)

Über Kontaktpotentiale zwischen gleichen Metallen.

Von Werner Ende.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Bei quantitativen Untersuchungen über langsame Elektronen erhält man nur dann einwandfreie Werte, wenn die als Wandungen, Käfige oder Elektroden benutzten Metallteile keine zeitlichen Kontaktpotentialschwankungen gegeneinander zeigen. Man wird aus diesem Grunde die Benutzung verschiedenen Materials nach Möglichkeit vermeiden, selbst wenn das Kontaktpotential als solches in Rechnung gesetzt werden könnte, da der zeitliche Einfluß von Gasen und Dämpfen auf die Oberfläche zweier verschiedener Metalle ein verschiedener ist und da das gegenseitige Kontaktpotential nicht konstant bleiben würde. Man wird aber auch dann, wenn man ein und dasselbe Material verwendet, und wenn man jedes Materialstück in ein und derselben Weise behandelt zu haben glaubt, die Erfahrung machen, daß sich merkliche und zeitlich veränderliche Potentialdifferenzen bis zur Größenordnung 0,5 Volt herausbilden können, durch welche die Genauigkeit der betreffenden Untersuchungen wesentlich gestört wird.

Wir stellen uns jetzt folgende Aufgabe: Es soll untersucht werden, in welcher Weise zwei Stücke ein und desselben Materials behandelt werden müssen, damit die sich spontan ausbildende Kontaktpotentialdifferenz dauernd unterhalb eines bestimmten Maximalwertes bleibt, für den wir in Anlehnung an die Erfordernisse der meisten praktischen Versuche etwa 0,05 Volt festsetzen wollen.

Digitized by Google

Versuchsanordnung. Als Meßmethode wurde die von Volta bei seinem Fundamentalversuch angewandte gewählt. Hierbei stehen sich die beiden an ein bestimmtes Potential (Erde) gelegten Metalle mit den Flächen, zwischen denen das Kontaktpotential gemessen werden soll, in sehr geringem Abstande gegenüber. Entfernt man von der einen Platte die Erdung und vermindert man durch Vergrößerung des Abstandes beider Flächen die Kapazität des durch sie gebildeten Kondensators, so wird auf der nicht mehr geerdeten Platte eine durch die Kontaktpotentialdifferenz und die Vergrößerung der Kapazität gegebene Elektrizitätsmenge frei, die mit einem Elektrometer gemessen werden kann.

Da jedoch die quantitative Bestimmung des Kontaktpotentials wegen der dazu notwendigen Kapazitätsmessung der gesamten Apparatur schwierig ist, wurde in Ergänzung der Anordnung von Volta die schon von H. Pellat[1]),

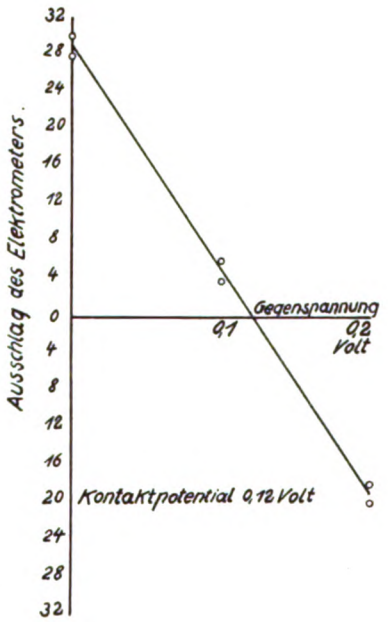


Fig. 1.

W. Thomson[2]) und R. Vieweg[3]) benutzte Nullmethode in Anwendung gebracht. Hierbei wird das Kontaktpotential durch eine entgegengesetzt gerichtete elektromotorische Kraft kompensiert. Die freigewordene Elektrizitätsmenge hat verschiedenes Vorzeichen, je nachdem das Gegenpotential größer oder kleiner als das Kontaktpotential ist. Durch graphisches Aufzeichnen der Ausschläge des Elektrometers in Abhängigkeit von diesem Gegenpotential erhält man eine Gerade. Hieraus läßt sich das Kontaktpotential, d. h. das Gegenpotential für den Ausschlag Null, genau bestimmen. Bei den vorliegenden Messungen wurden die Ausschläge bei drei verschiedenen Gegenpotentialen gemessen, deren Größe so gehalten war, daß das Kontaktpotential zwischen dem größten und kleinsten angewandten Werte lag. In Fig. 1 ist als Beispiel eine Kurve gezeich-

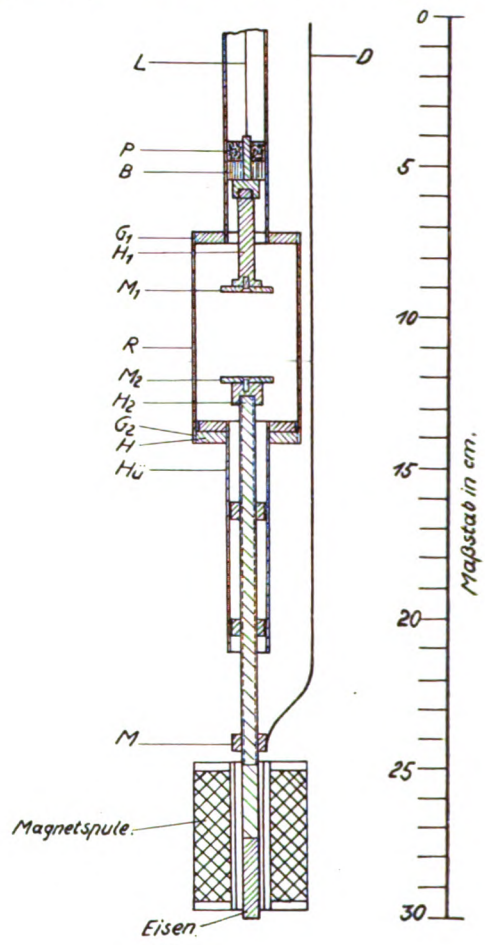


Fig. 2.

net, die sich bei einer Messung mit geschmirgelten Messingflächen im Vakuum ergab. Das Kontaktpotential betrug in diesem Falle 0,12 Volt.

Die zu den Untersuchungen benutzte Apparatur ist in ihrem Hauptteil in Fig. 2 skizziert. Sie ist aus Messing und besteht hauptsächlich aus drei Teilen, die durch Gewinde G_1 und G_2 miteinander verbunden sind. Die Metallstücke M_1 und M_2, zwischen denen das Kontaktpotential gemessen wurde, waren ca. 3 mm stark und hatten 20 mm Durchmesser. Sie konnten durch tief versenkte Schräubchen von 1,2 mm Durchmesser auf ihren Halter H_1 und H_2 befestigt werden.

1) H. Pellat, Journ. de Phys. **9**, 145, 1880.
2) W. Thomson (Lord Kelvin), Phil. Mag. **46**, 82, 1898.
3) R. Vieweg, Ann. der Phys. **74**, 146, 1924.

Digitized by Google

H_1 wird durch Bernstein B in dem Schutzrohr aus Messing von 20 mm Durchmesser gehalten und ist durch eine darüberliegende Schicht Pizein P vakuumdicht eingeschmolzen. Der Leitungsdraht L führt weiterhin elektrostatisch geschützt über einen elektromagnetisch betätigten Erdungsschlüssel zu einem Quadrantenpaar eines Quadranten-Elektrometers normaler Empfindlichkeit.

Der untere Halter H_2 ist in einer Hülse $Hü$ beweglich angeordnet und besitzt einen Führungsstift, durch den eine Drehung um die Achse vermieden wird. Im Anfangszustand beträgt der Abstand $M_1 M_2$ ca. 40 mm. Das Anheben von M_2 bis auf einen geringen Abstand von M_1 erfolgt elektromagnetisch, wie aus der Figur hervorgeht. Der Abstand kann durch eine Schraubenmutter M reguliert werden, die beim Anheben an das untere Ende der Hülse $Hü$ anstößt. Je näher M_1 und M_2 einander gebracht werden, um so größer wird dann beim Entfernen der Platte M_2 von M_1 die freiwerdende Elektrizitätsmenge, um so steiler wird also die Meßkurve (Fig. 1) verlaufen, während die Lage des Schnittpunktes der Kurve mit der Gegenspannungsachse unverändert bleibt. Bei Bestimmung der Punkte für eine Meßkurve muß also der Abstand $M_1 M_2$ genau reproduzierbar sein. Eventuell hierbei auftretende Fehler würden sich dadurch bemerkbar machen, daß die Meßpunkte nicht auf einer Geraden liegen.

Das Schutzrohr R hat die Länge 70 mm und den Durchmesser 40 mm. Durch vier Längsschlitze kann von außen die Bewegung von M_2 beobachtet und der Abstand $M_1 M_2$ genau eingestellt werden. M_2 und $Hü$ sind von dem Rohr R durch eine Hartgummiplatte H isoliert. Die Zuführung der Gegenspannung zu M_2 erfolgt durch den Draht D, der zu M führt.

Diese ganze Messingapparatur war durch Pizein vakuumdicht in ein Glasrohr von 50 mm Durchmesser eingekittet. Die Verwendung eines mit Quecksilber gedichteten Schliffes gestattete ein leichtes Öffnen der Apparatur. Ein seitlicher Ansatz ermöglichte ein Ausfrieren von Kitt- und Quecksilberdämpfen durch flüssige Luft.

Um festzustellen, ob die gemessenen Werte wirklich dem Kontaktpotential zwischen $M_1 M_2$ entsprechen, genügt es, M_1 und M_2 miteinander zu vertauschen. Es müssen sich dann die gleichen Aufladungen, aber mit entgegengesetzten Vorzeichen ergeben. Kontaktpotentiale, die eventuell zwischen den versenkten Halteschräubchen von M_1 und M_2 oder zwischen dem Schutzrohr R und M_1 auftreten können, müssen sich dabei bemerkbar machen. Häufige Kontrollmessungen zeigten, daß die gemessenen Werte eindeutig dem Kontaktpotential zwischen M_1 und M_2 zuzuschreiben sind. Die Meßmethode ermöglicht eine Bestimmung der Kontaktpotentiale mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,01 Volt.

Ergebnisse. Gemessen wurden Kontaktpotentiale von Messing gegen Messing, Nickel gegen Nickel (elektrolytisch auf Messing aufgetragen) und Platin gegen Platin (Folie). Dies sind die Hauptmaterialien, die bei den in der Einleitung erwähnten Untersuchungen in Frage kommen.

Messing gegen Messing.

Alle zu diesen Untersuchungen benutzten Messingscheiben waren aus einem Stück Rundmessing herausgearbeitet, um einen eventuellen Einfluß von geringen Unterschieden der Zusammensetzung des Materials zu vermeiden. Indessen zeigten Messungen mit Platten, die von Messingblech und verschiedenen Stücken Rundmessing herrührten, daß die Kontaktpotentiale hierdurch nicht merklich beeinflußt werden.

Folgende Arten der Oberflächenbehandlung wurden in Anwendung gebracht:

1. Mit Säure.

Ergebnis: Kontaktpotentiale bis 0,2 Volt, sehr wenig konstant.

Nach Behandlung mit Salpetersäure oder Königswasser wurden mehrere Messingstücke längere Zeit in destilliertem Wasser gewaschen und dann im heißen Luftstrom getrocknet. Es ergaben sich in Luft Meßwerte mit sehr starken Schwankungen.

Es liegt nahe, anzunehmen, daß auf der durch die Säure aufgerauhten Oberfläche Teile der Säure trotz der Waschung zurückbleiben und als elektrolytische Oberflächenschicht dauernde Änderungen des Kontaktpotentials hervorrufen.

2. Mit Schmirgelpapier.

Ergebnis: Kontaktpotentiale bis 0,6 Volt, nicht konstant.

Die Kontaktpotentiale von 5 Paaren Messingscheiben wurden unter Anwendung aller Arten Schmirgelpapier, vom gröbsten bis zum feinsten, bestimmt. Es wurden bei etwa 150 Messungen in Luft Kontaktpotentiale bis zu 0,6 Volt gefunden. Die am meisten auftretenden Werte lagen zwischen 0,1 und 0,2 Volt.

Im Laufe von Stunden und Tagen wurden völlig unregelmäßige Änderungen der Kontaktpotentiale beobachtet.

Das Gleiche zeigte sich bei Untersuchungen im Vakuum mit und ohne Kühlung durch flüssige Luft.

3. Mit einem härteren Metall.

a) Gesägt (Laubsäge)
oder b) abgedreht (Drehbank)
„ c) gefeilt (Schlichtfeile)
„ d) geschabt (Messer).

Digitized by Google

Ergebnis: Kontaktpotentiale unterhalb 0,05 Volt.

4. Mit Sandstrahlgebläse.

Ergebnis: Kontaktpotentiale unterhalb 0,05 Volt.

Bei diesen unter 3 und 4 angeführten Behandlungsmethoden ergaben sich aus Messungen mit 5 Plattenpaaren Werte der Kontaktpotentiale, die sowohl in Luft von Atmosphärendruck als auch im Vakuum ausnahmslos kleiner als 0,05 Volt waren und lediglich im Gebiete von 0 bis 0,05 Volt Schwankungen aufwiesen.

Plattenpaar Nr.	1	2	3	4	5
Mit der Laubsäge	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00
Auf der Drehbank abgedreht	0,02	0,03	0,04	0,03	0,01
Mit sauberer Schlichtfeile .	0,03	0,03	0,03	0,00	0,01
Mit sauberem Messer . . .	0,00	0,01	0,02	0,02	0,01
Mit Sandstrahlgebläse . . .	0,00	0,02	0,02	0,02	0,00

Aus allem geht hervor, daß die Kontaktpotentiale zwischen gleichen Metallen nur durch eine Oberflächenschicht bedingt sind, die durch geeignete Behandlung zum größten Teil beseitigt werden kann. Dies wird auch durch die Feststellung bestätigt, daß ein Berühren der nach Nr. 3 vorbehandelten Oberflächen, ferner ein Waschen mit destilliertem Wasser oder Alkohol hohe und stark veränderliche Werte des Kontaktpotentials (größer als 0,2 Volt) bewirkt. Die ungünstige Wirkung der Behandlung mit Schmirgelpapier scheint ihre Ursache darin zu haben, daß die Metalloberflächen dabei nicht nur mit den feinen Schmirgelkörnchen, sondern auch mit dem Klebstoff des Schmirgelpapiers in Berührung kommen, während die Behandlung mit reinen Sandkörnern, wie sie beim Sandstrahlgebläse vorliegt, sich als vorteilhaft erweist.

Nickel gegen Nickel.

In gleicher Weise wurden die Untersuchungen mit 5 Plattenpaaren aus vernickeltem Messing durchgeführt. Die Oberflächen wurden mit Säure, Schmirgelpapier, Feile, Messer und mit Sandstrahlgebläse behandelt. Die Ergebnisse stimmen mit den bei Messing gefundenen Werten überein.

Platin gegen Platin.

Bei diesen Untersuchungen waren die Metallstücke $M_1 M_2$ mit Platinfolie umwickelt, die zwischen den Platten M_1 und M_2 und den dazugehörigen Haltern H_1 und H_2 festgeklemmt wurde.

Die Messungen wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt: 1. mit ungereinigtem, 2. mit Säure behandeltem und 3. in Luft geglühtem Platin. Die Bearbeitung mit einem härteren Metall kam für Platinfolie nicht in Frage.

In allen untersuchten Fällen ergaben sich Kontaktpotentiale zwischen 0 und 0,23 Volt, die im Laufe von Stunden und Tagen und im Vakuum unregelmäßige Schwankungen aufwiesen. Reproduzierbare Werte von Kontaktpotentialen kleiner als 0,05 Volt konnten mit Platin nicht erhalten werden.

Zusammenfassung. Es werden Kontaktpotentialdifferenzen zwischen Stücken gleichen Materials für Messing, Nickel und Platin in Luft und im Vakuum (mit und ohne Kühlung durch flüssige Luft) bei verschiedener Oberflächenbehandlung bestimmt mit dem Zweck, die Kontaktpotentialdifferenzen durch Wahl der Oberflächenbehandlung möglichst herabzudrücken.

Günstig (Kontaktpotentialdifferenz $< 0{,}05$ Volt) wirkt jede Bearbeitung, bei welcher ein sauberer harter Körper zur Entfernung der Oberflächenschicht benutzt wird, nämlich Sägen, Drehen, Schaben und Behandlung mit dem Sandstrahlgebläse.

Nicht günstig (Kontaktpotentialdifferenz bis 0,5 Volt) wirkt Waschen, Ätzen und besonders auch Behandlung mit Schmirgelpapier.

(Eingegangen 11. Juni 1929.)

Über die Ausbreitung der ebenen elektromagnetischen Wellen im kugelsymmetrischen Gravitationsfelde.

Von W. Alexandrow.

Die „Strahlenablenkung" im Gravitationsfelde wird aus der Forderung abgeleitet, daß die Lichtstrahlen geodätische Nullinien sind, also rein weltgeometrisch und ohne Benutzung der Elektrodynamik. Da das Licht eine elektromagnetische Welle ist, ist es vom physikalischen Standpunkt aus wünschenswert, die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen im Gravitationsfelde zu studieren und daraus den Satz über die geodätische Nullinie und den Betrag der Ablenkung abzuleiten. Die Übereinstimmung mit dem rein weltgeometrischen Wege ist dann ein neuer Beweis der harmonischen Geschlossenheit der Theorie.

1. Die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen im schwachen Gravitationsfelde geschieht wie in einem elektrisch polarisierten und ma-

Digitized by Google

gnetisierten Medium[1]), also nach den Gleichungen:

$$\operatorname{rot}\mathfrak{H} - \frac{\partial\mathfrak{D}}{\partial t} = 0, \qquad \operatorname{div}\mathfrak{D} = 0,$$

$$\operatorname{rot}\mathfrak{E} + \frac{\partial\mathfrak{B}}{\partial t} = 0, \qquad \operatorname{div}\mathfrak{B} = 0,$$

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + \mathfrak{P}, \qquad \mathfrak{B} = \mathfrak{H} + \mathfrak{M}.$$

Unter gewissen Voraussetzungen ist:

$\mathfrak{P} = -2\Phi\mathfrak{E} - [\mathfrak{u},\mathfrak{B}]$, $\mathfrak{M} = -2\Psi\mathfrak{B} + [\mathfrak{u},\mathfrak{E}]$, mit

$\mathfrak{u} = (-g^{01}, -g^{02}, -g^{03})$, $\Phi = \frac{1}{2}(1 + \sqrt{g}\,g^{00}g^{11})$,

$$\Psi = -\tfrac{1}{2}(1 - \sqrt{g}\,(g^{11})^2),$$

wobei g_{ik} die Gravitationspotentiale sind. Ist speziell das Gravitationsfeld ein kugelsymmetrisches (statisches), so geschieht die Wellenausbreitung wie in einem Medium mit räumlich veränderlichen Dielektrizitäts- und Permeabilitätsfaktoren ε, μ, dessen Inhomogenität durch das Newtonsche Gravitationspotential $\Phi = -\frac{m}{r}$ bestimmt ist:

$$\varepsilon = \mu = 1 - 2\Phi = 1 + \frac{2m}{r}.$$

2. Wir gehen also von folgenden Differentialgleichungen aus:

$$\operatorname{rot}\mathfrak{H} - \frac{\partial(\varepsilon\mathfrak{E})}{\partial t} = 0, \qquad \operatorname{div}(\varepsilon\mathfrak{E}) = 0,$$

$$\operatorname{rot}\mathfrak{E} + \frac{\partial(\varepsilon\mathfrak{H})}{\partial t} = 0, \qquad \operatorname{div}(\varepsilon\mathfrak{H}) = 0, \tag{1}$$

mit

$$\varepsilon = 1 + \frac{2m}{r},$$

und suchen diejenige Lösung dieser Gleichungen, die für $z = +\infty$ in die ebene Welle übergeht. Hier begegnet man denselben Schwierigkeiten, wie bei Integration der Maxwellschen Gleichungen in einem inhomogenen Medium Es gelingt aber in unserem Falle die Lösung mit der gleichen Genauigkeit zu finden, mit welcher die Gleichungen selbst gelten.

3. Es empfiehlt sich hier die Einführung zweier Vektorpotentiale, abweichend von der allgemeinen Lorentzschen Integrationsmethode der gewöhnlichen Maxwellschen Gleichungen:

$$\varepsilon\mathfrak{E} = \operatorname{rot}\mathfrak{f}_1,$$

$$\mathfrak{B} = \varepsilon\mathfrak{H} = \operatorname{rot}\mathfrak{f}_2.$$

Man erhält sofort:

$$\operatorname{rot}\left(\frac{1}{\varepsilon}\operatorname{rot}\mathfrak{f}_2 - \frac{\partial\mathfrak{f}_1}{\partial t}\right) = 0,$$

$$\operatorname{rot}\left(\frac{1}{\varepsilon}\operatorname{rot}\mathfrak{f}_1 + \frac{\partial\mathfrak{f}_2}{\partial t}\right) = 0,$$

wobei man als erste Normierungsbedingung für die Vektorpotentiale:

$$\operatorname{rot}\mathfrak{f}_2 = \varepsilon\frac{\partial\mathfrak{f}_1}{\partial t},$$

$$\operatorname{rot}\mathfrak{f}_1 = -\varepsilon\frac{\partial\mathfrak{f}_2}{\partial t} \tag{2}$$

einführt. Daraus ergibt sich folgende Felddarstellung durch die Potentiale:

$$\mathfrak{E} = -\frac{\partial\mathfrak{f}_2}{\partial t},$$

$$\mathfrak{B} = \varepsilon\frac{\partial\mathfrak{f}_1}{\partial t}. \tag{3}$$

Nun bilde man:

$$\operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathfrak{f}_1 = \operatorname{grad}\operatorname{div}\mathfrak{f}_1 - \Delta\mathfrak{f}_1$$

$$= -\varepsilon^2\frac{\partial^2\mathfrak{f}_1}{\partial t^2} - \left[\operatorname{grad}\varepsilon, \frac{\partial\mathfrak{f}_2}{\partial t}\right],$$

$$\operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathfrak{f}_2 = \operatorname{grad}\operatorname{div}\mathfrak{f}_2 - \Delta\mathfrak{f}_2$$

$$= -\varepsilon^2\frac{\partial^2\mathfrak{f}_2}{\partial t^2} + \left[\operatorname{grad}\varepsilon, \frac{\partial\mathfrak{f}_1}{\partial t}\right].$$

Wir führen als die zweite Normierungsbedingung:

$$\operatorname{div}\mathfrak{f}_1 = 0, \qquad \operatorname{div}\mathfrak{f}_2 = 0. \tag{4}$$

Ferner werden in allen unseren Gleichungen die Glieder von der Ordnung $\frac{m}{r^2}$ und höher weggelassen. Wegen $\operatorname{grad}\varepsilon = -\frac{2m\mathfrak{r}}{r^3} \sim \frac{m}{r^2}$ ergibt sich also:

$$\Delta\mathfrak{f}_1 = \varepsilon^2\frac{\partial^2\mathfrak{f}_1}{\partial t^2},$$

$$\Delta\mathfrak{f}_2 = \varepsilon^2\frac{\partial^2\mathfrak{f}_2}{\partial t^2}. \tag{5}$$

4. Bevor wir diese Gleichungen integrieren, betrachten wir die skalare Gleichung:

$$\Delta\varphi = \varepsilon^2\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} = \left(1 + \frac{2m}{r}\right)^2\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} = \left(1 + \frac{4m}{r}\right)\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}. \tag{6}$$

Um die Lösung dieser Gleichung zu finden, die für $z = +\infty$ in die ebene, in der negativen z-Achsenrichtung sich ausbreitende, Welle übergeht, setzen wir:

$$\varphi = e^{i\nu(t+z)}\bar{\varphi},$$

wo $\bar{\varphi}$ nur von den Raumkoordinaten abhängt, und erhalten:

$$\Delta\bar{\varphi} + 2i\nu\frac{\partial\bar{\varphi}}{\partial z} = -\frac{4m}{r}\nu^2\bar{\varphi}.$$

Hier ist $\Delta\bar{\varphi}$ von der Ordnung $\frac{m}{r^2}$, es bleibt also

$$\frac{\partial\bar{\varphi}}{\partial z} = i\nu\frac{2m}{r}\bar{\varphi}.$$

1) W. Alexandrow, Physik. Zeitschr. **22**, 593, 1921.

Digitized by Google

Eine Lösung dieser Gleichung finden wir durch Trennung der Variablen:

$$\frac{d\bar{\varphi}}{\bar{\varphi}} = i\nu 2m\frac{dz}{r},$$

$$\lg\bar{\varphi} = i\nu 2m\lg(z+r),$$

wobei die additiv noch hinzukommende Funktion von x und y allein gleich Null gesetzt worden ist. Somit ist:

$$\bar{\varphi} = e^{i\nu 2m\lg(z+r)},$$

und

$$\varphi = e^{i\nu\{t+z+2m\lg(z+r)\}} \qquad (7)$$

Lösung von (6). Es wird nützlich sein direkt zu kontrollieren, daß (7) mit der hier eingehaltenen Genauigkeit Lösung von (6) ist. Dabei ist eine wichtige Bemerkung zu machen. Die Größe

$$z + r = z + \sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

kann verschwinden, wenn $x = y = 0$ und z negativ ist. In unserer Näherung bleiben die Lichtstrahlen fast parallel der z-Achse, so daß wir unsere Gleichungen in den Gebieten benutzen, wo bei negativen z niemals $x = y = 0$ und $z + r$ von derselben Größenordnung wie r ist.

Führen wir nun die Bezeichnung ein

$$u = t + z + 2m\lg(z+r),$$

so hat grad u die Komponenten:

$$\frac{2m}{r}\frac{x}{z+r}, \quad \frac{2m}{r}\frac{y}{z+r}, \quad 1+\frac{2m}{r}, \qquad (8)$$

und Δu ist von der Ordnung $\frac{m}{r^2}$. Daraus hat man

$$\Delta\varphi = i\nu e^{i\nu u}\Delta u - \nu^2 e^{i\nu u}\operatorname{grad}^2 u =$$

$$= -\nu^2 e^{i\nu u}\operatorname{grad}^2 u$$

$$= \left(1+\frac{2m}{r}\right)^2\left(-\nu^2 e^{i\nu u}\right) = \left(1+\frac{2m}{r}\right)^2\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}$$

Auch das Produkt aus φ und einer Größe von der Ordnung $\frac{m}{r}$ ist offenbar eine Lösung von (6) in unserer Näherung.

5. Aus den gefundenen Lösungen von (6) können wir nun die Lösungen von (5) aufbauen. Es ist offenbar, wenn man mit $\mathfrak{e}_1$, $\mathfrak{e}_2$, $\mathfrak{e}_3$ die Einheitsvektoren der Koordinatenachsen x, y, z bezeichnet:

$$\mathfrak{f}_1 = \left(\mathfrak{e}_2 - \frac{2m}{r}\frac{y}{z+r}\mathfrak{e}_3\right)e^{i\nu\{t+z+2m\lg(z+r)\}},$$

$$\mathfrak{f}_2 = \left(\mathfrak{e}_1 - \frac{2m}{r}\frac{x}{z+r}\mathfrak{e}_3\right)e^{i\nu\{t+z+2m\lg(z+r)\}}. \qquad (9)$$

Wir müssen noch zeigen, daß die Normierungsbedingungen (2) und (4) erfüllt sind. In der Tat ist unter der Vernachlässigung der Glieder von der Ordnung $\frac{m}{r^2}$ nach (8):

$$\operatorname{div}\mathfrak{f}_1 = \left(\mathfrak{e}_2 - \frac{2m}{r}\frac{y}{z+r}\mathfrak{e}_3, \operatorname{grad} u\right)i\nu e^{i\nu u} = \left(\frac{2m}{r}\frac{y}{z+r} - \frac{2m}{r}\frac{y}{z+r}\right)i\nu e^{i\nu u} = 0,$$

$$\operatorname{div}\mathfrak{f}_2 = \left(\mathfrak{e}_1 - \frac{2m}{r}\frac{x}{z+r}\mathfrak{e}_3, \operatorname{grad} u\right)i\nu e^{i\nu u} = \left(\frac{2m}{r}\frac{x}{z+r} - \frac{2m}{r}\frac{x}{z+r}\right)i\nu e^{i\nu u} = 0,$$

und ferner:

$$\operatorname{rot}\mathfrak{f}_2 = i\nu e^{i\nu u}\left[\operatorname{grad} u, \mathfrak{e}_1 - \frac{2m}{r}\frac{x}{z+r}\mathfrak{e}_3\right] = i\nu e^{i\nu u}\left\{-\frac{2m}{r}\frac{y}{z+r}\mathfrak{e}_3 + \left(1+\frac{2m}{r}\right)\mathfrak{e}_2\right\}$$

$$= \left(1+\frac{2m}{r}\right)\frac{\partial\mathfrak{f}_1}{\partial t} = \varepsilon\frac{\partial\mathfrak{f}_1}{\partial t},$$

$$\operatorname{rot}\mathfrak{f}_1 = i\nu e^{i\nu u}\left[\operatorname{grad} u, \mathfrak{e}_2 - \frac{2m}{r}\frac{y}{z+r}\mathfrak{e}_3\right] = i\nu e^{i\nu u}\left\{\frac{2m}{r}\frac{x}{z+r}\mathfrak{e}_3 - \left(1+\frac{2m}{r}\right)\mathfrak{e}_1\right\}$$

$$= -\left(1+\frac{2m}{r}\right)\frac{\partial\mathfrak{f}_2}{\partial t} = -\varepsilon\frac{\partial\mathfrak{f}_2}{\partial t}.$$

6. Aus (9) haben wir nach (3) folgende Darstellung der aus $+\infty$ nach $-\infty$ in der z-Richtung sich ausbreitenden ebenen elektromagnetischen Welle im kugelsymmetrischen (statischen) Gravitationsfelde, wenn das letzte schwach ist:

$$\mathfrak{E} = \left(\mathfrak{e}_1 - \frac{2m}{r}\frac{x}{z+r}\mathfrak{e}_3\right)\cdot\nu\sin\nu u$$

$$\mathfrak{B} = \left(-\mathfrak{e}_2 + \frac{2m}{r}\frac{y}{z+r}\mathfrak{e}_3\right)\left(1+\frac{2m}{r}\right)\cdot\nu\sin\nu u \qquad (10)$$

$$u = t + z + 2m\lg(z+r).$$

Digitized by Google

7. Um den Gang der Lichtstrahlen im Gravitationsfeld zu studieren, bilden wir das Vektorfeld des Poyntingschen Strahlvektors:

$$\mathfrak{S} = [\mathfrak{E}, \mathfrak{B}] = \left[e_1 - \frac{2m}{r}\frac{x}{z+r}e_3, - e_2 + \frac{2m}{r}\frac{y}{z+r}e_3\right]\left(1 + \frac{2m}{r}\right)v^2 \sin^2 u$$
$$= \left\{- e_3 - \frac{2m}{r}\frac{x}{z+r}e_1 - \frac{2m}{r}\frac{y}{z+r}e_2\right\}\left(1 + \frac{2m}{r}\right)v^2 \sin^2 u. \qquad (11)$$

Die „Strahlenablenkung" ist daraus unmittelbar ersichtlich. Denn zu der Richtung $-e_3$ des ursprünglichen Strahles kommen noch veränderliche Beiträge in der negativen e_1- und e_2-Richtung hinzu.

Für die Lichtstrahlen ergibt sich also folgende Differentialgleichung:

$$\frac{dz}{1} = \frac{dx}{\frac{2m}{r}\frac{x}{z+r}} = \frac{dy}{\frac{2m}{r}\frac{y}{z+r}}. \qquad (12)$$

Aus den beiden letzten folgt, daß die Strahlen in den Meridianebenen um die z-Achse liegen $\left(\frac{dx}{x} = \frac{dy}{y}\right)$. Wir können also den Strahlengang in der Ebene $y = 0$ studieren und erhalten die Differentialgleichung:

$$dz = \frac{dx}{\frac{2m}{r}\frac{x}{z+r}} \quad \text{mit} \quad r = \sqrt{x^2 + z^2}. \qquad (12a)$$

8. Die Differentialgleichung (12a) müssen wir in unserer Nährung lösen.

Wir schreiben:

$$\frac{dx}{dz} = 2m\frac{x}{r(z+r)}.$$

Nun ist, unter Benutzung dieser Differentialgleichung:

$$\frac{d}{dz}\left\{-\frac{2mx}{z+r}\right\} = \frac{dx}{dz}\left\{1 - \frac{2m}{z+r} + \frac{2m}{r}\frac{x^2}{(z+r)^2}\right\}.$$

Unter Vernachlässigung der Glieder von der Ordnung $\frac{m}{r^2}$ lautet also die Differentialgleichung einfach:

$$\frac{dx}{dz} = \frac{d}{dz}\left\{-\frac{2mx}{z+r}\right\},$$

und integriert:

$$x = -\frac{2mx}{z+r} + R.$$

Nach einfacher Umformung lautet dies:

$$\frac{2mx}{R-x} = z + \sqrt{x^2 + z^2};$$

da rechts eine positive Größe steht, muß $0 < x < R$ liegen.

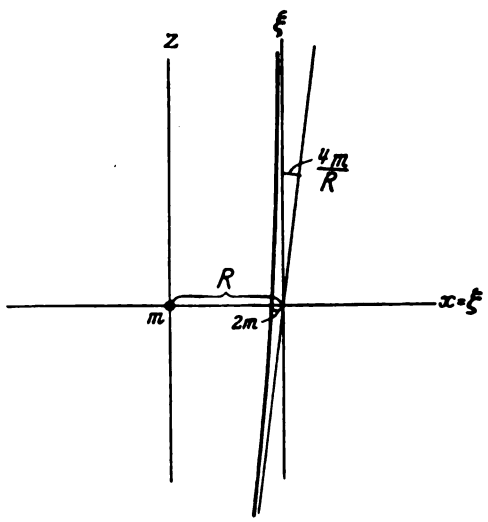
Wir quadrieren, wobei zu beachten ist, daß das Quadrat links nicht vernachlässigt werden kann (da $R - x$ von der Größenordnung m ist):

$$\frac{4m^2x^2}{(R-x)^2} - \frac{4mxz}{R-x} = x^2,$$

und nach einfachen Umformungen:

$$4mz = x\left\{\frac{4m^2}{R-x} - (R-x)\right\}, \quad 0 < x < R. \qquad (13)$$

9. Was bedeutet nun die Integrationskonstante R? Nähert sich x von den Werten $x < R$ aus dem Wert $x = R$, so wird $z = +\infty$. R bedeutet also den Abstand des aus $z = +\infty$ kommenden Lichtstrahles vom Zentrum des kugelsymmetrischen Gravitationsfeldes. Nun verfolgen wir den Strahl nur solange, als $R - x$ von der Größenordnung m ist; das stimmt auch damit, was oben (unter 4.) über das Verschwin-



den von $z + r$ auseinandergesetzt worden ist, und überhaupt ist es nur möglich, den Strahl höchstens bis zum Gebiet zu verfolgen, wo die von allen Seiten kommenden gekrümmten Strahlen sich zu überschneiden beginnen (welcher Umstand mathematisch höchst unangenehm ist). Dieses Gebiet ist es, wo $z + r$ Werte nahezu gleich Null hat und $R - x$ bedeutend von der Größenordnung m abweicht. Im Sinne unserer Approximation ist es also erlaubt, in

Digitized by Google

(13) vor der Klammer $x = R$ zu setzen. Setzen wir noch außerdem $x = R + \xi$ (Verschiebung der y-Achse), so erhalten wir:

$$R\xi^2 - 4mz\xi = 4m^2R. \qquad (14)$$

Dies ist eine Hyperbel (siehe Figur) mit den Asymptoten:

$$R\xi^2 - 4mz\xi = 0,$$

also $\xi = 0$ oder $x = R$ und $\frac{\xi}{z} = \frac{4m}{R}$. Das ist aber die bekannte, aus der Weltgeometrie sich ergebende geodätische Nullinie. Der Asymptotenwinkel, also der Betrag der Strahlenablenkung, hat auch den wohlbekannten Wert:

$$\frac{4m}{R}.$$

10. In diesem Zusammenhange sei noch eine Bemerkung über die „Pseudoenergie" des kugelsymmetrischen Gravitationsfeldes erlaubt. Bekanntlich führt die Newtonsche Theorie zum negativen Wert der Energiedichte $-\frac{1}{2}$ (grad Φ)^2. Es ist vielleicht nicht bemerkt worden, daß die Einsteinsche Theorie denselben Wert der „Pseudoenergiedichte", nur mit dem positiven Vorzeichen, liefert. Denn der Wert, welcher in Weyls „Raum, Zeit, Materie"[1] angegeben ist, beruht wohl auf einem Versehen. (Es ist kaum nötig zu bemerken, daß der Berechnung ein bestimmtes Koordinatensystem zugrunde liegt, und zwar dasjenige, in welchem das räumliche Linienelement konform auf ein euklidisches bezogen ist.) Diese Berechnung sei hier kurz ausgeführt. Man hat

$$\gamma_{11} = \gamma_{22} = \gamma_{33} = h^2$$

und

$$\gamma^{11} = \gamma^{22} = \gamma^{33} = \frac{1}{h^2},$$

alle anderen

$$\gamma_{ik} = 0 \quad \text{und} \quad \sqrt{\gamma} = h^3.$$

Zur Berechnung des Flußvektors

$$\mathfrak{m}^i = \tfrac{1}{2} f \sqrt{\gamma}\left(\gamma^{\alpha\beta}\left\{\begin{matrix}\alpha\beta\\ i\end{matrix}\right\} - \gamma^{i\alpha}\left\{\begin{matrix}\alpha\beta\\ \beta\end{matrix}\right\}\right)$$

kann man im ersten Glied $\alpha = \beta$ und $\gamma^{\alpha\alpha} = \frac{1}{h^2}$, im zweiten Gliede $\alpha = i$, $\gamma^{ii} = \frac{1}{h^2}$ und bekanntlich

$$\left\{\begin{matrix}i\beta\\ \beta\end{matrix}\right\} = \frac{1}{2}\frac{1}{\gamma}\frac{\partial\gamma}{\partial x_i} = 3\frac{1}{h}\frac{\partial h}{\partial x_i}$$

setzen. Von den Christoffelschen Ausdrücken braucht man also nur folgende zu berechnen:

$$\left\{\begin{matrix}\alpha\alpha\\ i\end{matrix}\right\} = \frac{1}{2h^2}\left\{2\delta_i^\alpha\frac{\partial\gamma_{i\alpha}}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial h^2}{\partial x_i}\right\},$$

und dies liefert für $i = \alpha$

$$\left\{\begin{matrix}\alpha\alpha\\ i\end{matrix}\right\} = \frac{1}{h}\frac{\partial h}{\partial x_i},$$

und für $\alpha \neq i$ $\quad\left\{\begin{matrix}\alpha\alpha\\ i\end{matrix}\right\} = -\frac{1}{h}\frac{\partial h}{\partial x_i}.$

Alles eingesetzt erhält man:

$$\mathfrak{m}^i = -2f\frac{\partial h}{\partial x_i}.$$

Nun ist

$$f = \frac{1 - \frac{m}{2r}}{1 + \frac{m}{2r}}, \qquad h = \left(1 + \frac{m}{2r}\right)^2.$$

Somit ist:

$$\mathfrak{m}^i = \frac{2m}{r^2}\left(1 - \frac{m}{2r}\right)\frac{x_i}{r}.$$

Der radiale Fluß ist also:

$$\frac{2m}{r^2}\left(1 - \frac{m}{2r}\right),$$

der Gesamtfluß durch eine Kugeloberfläche vom Radius r:

$$8\pi m\left(1 - \frac{m}{2r}\right),$$

und die innerhalb dieser Kugel enthaltene Masse:

$$\frac{8\pi m}{\varkappa}\left(1 - \frac{m}{2r}\right).$$

Die außerhalb der Kugel enthaltene Masse ist:

$$\frac{4\pi m^2}{\varkappa \cdot r}.$$

Dies entspricht der positiven Energiedichte $\frac{1}{\varkappa}\frac{m^2}{r^4}$, da

$$\frac{1}{\varkappa}\int_r^\infty \frac{m^2}{r^4}\cdot 4\pi r^2\, dr = \frac{4\pi m^2}{\varkappa r}$$

ist. Man kann diese Dichte auch in der Form schreiben

$$\frac{1}{8\pi}\frac{\varkappa}{8\pi}\left(\frac{m_0}{r^2}\right)^2,$$

mit $m_0 = \frac{8\pi m}{\varkappa}$. Bei Verwendung gewöhnlicher Einheiten kommt noch der Faktor c^2 hinzu;

1) 5. Auflage. 1923. Springer, Berlin. S. 276. Im folgenden werden die gleichen Bezeichnungen gebraucht.

Digitized by Google

setzt man noch $\frac{\varkappa c^2}{8\pi} = k$, so erhält man

$$\frac{k}{8\pi}\left(\frac{m_0}{r^2}\right)^2,$$

also den Wert, welchen die Newtonsche Theorie liefert, nur mit einem positiven Vorzeichen.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird die Ausbreitung der elektromagnetischen (ebenen) Wellen im schwachen kugelsymmetrischen Gravitationsfelde untersucht. Vom physikalischen Standpunkt aus ist es wünschenswert, den Satz, daß die Lichtstrahlen geodätische Nullinien beschreiben, und den Betrag der Einsteinschen „Strahlenablenkung" nicht weltgeometrisch, sondern elektrodynamisch abzuleiten. Die Ausbreitung der Lichtwellen geschieht wie in einem Medium mit räumlich veränderlichen Dielektrizitäts- und Permeabilitätsfaktoren. Es sind ähnliche Schwierigkeiten auch bei der Integration zu überwinden; es gelingt die Lösung mit derselben Genauigkeit zu finden, mit welcher die Gleichungen selbst gelten (bei der Integration werden zwei Vektorpotentiale eingeführt). Die gekrümmten Lichtstrahlen werden dann als Feldlinien des Poyntingschen Strahlvektors abgeleitet. Diese Feldlinien sind die bekannten aus der Weltgeometrie folgenden Hyperbeln mit dem Asymptotenwinkel $\frac{4m}{R}$. — Zum Schluß wird noch eine Bemerkung über die „Pseudoenergiedichte" des kugelsymmetrischen Gravitationsfeldes gemacht und es wird gezeigt, daß diese bei Verwendung der konform-euklidischen Koordinaten den Newtonschen Wert $\frac{k}{8\pi}\left(\frac{m_0}{r^2}\right)^2$, aber mit positivem Vorzeichen, hat, was mit der bekannten Schwierigkeit, die Faraday-Maxwellsche Feldtheorie auf das Gravitationsfeld auszudehnen, zu vergleichen ist.

Zürich, den 3. Juni 1929.

(Eingegangen 6. Juni 1929.)

Über die Bildung des Ozons in den höchsten Atmosphärenschichten.

Von Wilhelm Anderson.

Bekanntlich ist unsere Atmosphäre in großer Höhe (etwa zwischen 30 und 50 km über dem Erdboden) relativ reich an Ozon. Die Menge des Ozons ist äquivalent einer Schicht von etwa 3 mm reinen Ozons unter normalen Bedingungen.

Es ist ausgeschlossen, daß die ultraviolette Sonnenstrahlung die Hauptrolle bei der Bildung des Ozons spiele. Dobson, Harrison und Lawrence haben nämlich gefunden, daß die Polargegenden reicher an Ozon sind als die tropischen Gebiete[1]). Ebensowenig ist anzunehmen, daß die Hauptquelle der Ozonbildung in den Gewittern zu suchen sei: der in der Troposphäre vorhandene Staub und Dunst macht eine starke Ozonkonzentration unmöglich[2]). Auch müßten dann, der Beobachtung zuwider, die Tropen relativ reicher an Ozon sein als die Polargegenden (da ja die meisten Gewitter in den Tropen stattfinden).

Es bleibt nur die Annahme, daß die Ozonbildung durch irgendeine Korpuskularstrahlung hervorgerufen wird, wahrscheinlich durch dieselbe, welche auch das Nordlicht und die magnetischen Stürme verursacht. Dobson sagt: „. . . . the connexion found between the amount of ozone and magnetic disturbance might suggest some action associated with the aurora . . . ."[3]). Hier aber begegnet uns folgende Schwierigkeit.

Die Hauptmenge des Ozons befindet sich etwa zwischen 30 und 50 km über der Erdoberfläche. Das Nordlicht hingegen tritt in sehr viel größeren Höhen auf: meistens über 100 km und niemals unter 80 km. Man müßte also annehmen, daß die Ozonmoleküle in großer Höhe gebildet werden und dann herabsinken. Ein solches Herabsinken würde aber außerordentlich langsam vor sich gehen. Dobson, Harrison und Lawrence erwähnen die Meinung von Lindemann, daß ein kleines elektrisches Feld in der Atmosphäre das Herabsinken der Ozonmoleküle beschleunigen könnte[4]). Mir scheint jedoch eine solche Annahme bedenklich zu sein: wie kann in jenen, zweifellos gut leitenden Atmosphärenschichten ein merkliches elektrisches Feld bestehen? — Ich schlage einen ganz anderen Ausweg vor.

1) G. M. B. Dobson, D. N. Harrison und J. Lawrence, Proc. Roy. Soc. A, **122**, 483 f., 1929.
2) Dobson und Harrison, Proc. Roy. Soc. A, **110**, 691, 1926.
3) Dobson, Nature **123**, 712, 1929.
4) Dobson, Harrison und Lawrence, Proc. Roy. Soc. A, **122**, 485, 1929.

Digitized by Google

Höhe über der Erdoberfläche	Die über der entsprechenden Höhe befindliche Massenschicht der Atmosphäre	Partialdruck des Sauerstoffs	Die im ccm befindliche Sauerstoffmasse	Ozonbildung (wobei als Einheit 10^{-23} g·cm^{-3}·sec^{-1} genommen ist)
30 km	10,200 g·cm^{-2}	0,825 mm Hg	$1{,}970 \cdot 10^{-6}$ g·cm^{-3}	12
40 „	2,584 „	0,171 „	$3{,}251 \cdot 10^{-7}$ „	4125
50 „	0,816 „	0,048 „	$8{,}496 \cdot 10^{-8}$ „	6316
60 „	0,272 „	0,014 „	$2{,}318 \cdot 10^{-8}$ „	2969
70 „	0,122 „	0,0054 „	$8{,}399 \cdot 10^{-9}$ „	1249
80 „	0,0408 „	0,0012 „	$1{,}866 \cdot 10^{-9}$ „	301
90 „	0,0136 „	0,0003 „	$4{,}666 \cdot 10^{-10}$ „	77
100 „	0,00816 „	0,00012 „	$1{,}866 \cdot 10^{-10}$ „	31

Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß die Energieabnahme der Korpuskularstrahlung nach einem einfachen Exponentialgesetz stattfinde; der Massenabsorptionskoeffizient sei gleich 1. Auf die Frage über die Natur einer solchen Korpuskularstrahlung gehe ich hier nicht ein. Die Richtung der Korpuskularstrahlung sei senkrecht zur Erdoberfläche; die einfallende Energiedichte betrage außerhalb der Atmosphäre 1 Erg·cm^{-2}·sec^{-1}.

Was die Abhängigkeit des Luftdruckes von der Höhe anbetrifft, so akzeptiere ich die von Gutenberg berechneten Werte[1]). So z. B. findet Gutenberg, daß in 60 km Höhe der Gesamtdruck gleich 0,2 mm Hg ist und die Temperatur gleich 310° abs. Der Gehalt an Sauerstoff beträgt in dieser Höhe 6 Volumprozente. Aus Gutenbergs Werten ist nicht schwer zu berechnen, daß der Partialdruck des Sauerstoffs in dieser Höhe 0,014 mm Hg beträgt und die im ccm enthaltene Masse des Sauerstoffs $2{,}318 \cdot 10^{-8}$ g. Der Gesamtdruck von 0,2 mm Hg entspricht einer Schicht von 0,272 g·cm^{-2}. In der beigefügten Tabelle sind die Resultate solcher Berechnungen aufgeführt.

Zur Bildung eines Gramm-Moleküls Ozon aus Sauerstoff sind 34 100 g-Kalorien erforderlich[2]); 1 Erg bildet also $3{,}362 \cdot 10^{-11}$ g Ozon. Bei der Ozonbildung durch Elektronenstoß wird aber nur 5 bis 11 Proz. der Gesamtenergie zur eigentlichen Ozonbildung verbraucht; die übrige vom Sauerstoff absorbierte Energie wird in Wärme verwandelt[3]). Wir wollen die niedrigere Zahl akzeptieren, d. h. 5 Proz. Wenn also 1 Erg durch reinen Sauerstoff absorbiert wird, so ist die Menge des entstandenen Ozons gleich $\frac{1}{20} \cdot 3{,}362 \cdot 10^{-11} = 1{,}681 \cdot 10^{-12}$ g.

Wir haben angenommen, daß die Energiedichte der (senkrecht) einfallenden Korpuskularstrahlung außerhalb der Atmosphäre gleich 1 Erg·cm^{-2}·sec^{-1} sei. Damit diese Korpuskularstrahlung sich z. B. bis auf 60 km der Erdoberfläche nähern kann, muß sie eine Schicht von 0,272 g·cm^{-2} passieren. Da wir den Massenabsorptionskoeffizienten gleich 1 angenommen haben, so wird die Energiedichte der einfallenden Korpuskularstrahlung in 60 km über der Erdoberfläche $e^{-0{,}272} = 0{,}762$ Erg·cm^{-2}·sec^{-1} betragen. Der Sauerstoffgehalt in dieser Höhe ist gleich $2{,}318 \cdot 10^{-8}$ g·cm^{-3}. Nimmt man der Einfachheit halber an, daß alle Gase den gleichen Massenabsorptionskoeffizienten hinsichtlich der Energie unserer Korpuskularstrahlung besitzen, so absorbiert der im ccm befindliche Sauerstoff in der Sekunde $0{,}762\,(1 - e^{-2{,}318 \cdot 10^{-8}}) = 1{,}766 \cdot 10^{-8}$ Erg. Diese vom Sauerstoff absorbierte Energie bewirkt die Entstehung von $1{,}766 \cdot 10^{-8} \cdot 1{,}681 \cdot 10^{-12} = 2{,}969 \cdot 10^{-20}$ g·cm^{-3}·sec^{-1} Ozon. In der 5. Spalte unserer Tabelle sind die Resultate ähnlicher Berechnungen für verschiedene Höhen aufgeführt (wobei als Einheit 10^{-23} g·cm^{-3}·sec^{-1} gewählt ist). Wir sehen, daß die reichlichste Ozonbildung zwischen 40 und 50 km stattfindet.

Es unterliegt heutzutage wohl kaum einem Zweifel, daß die Linien des Nordlichtspektrums als „verbotene" Sauerstofflinien angesehen werden müssen[1]). Offenbar wird der Sauerstoff durch die Korpuskularstrahlung „angeregt", d. h. in einen metastabilen Zustand übergeführt. Nach Ablauf einer gewissen „Verweilzeit" wird die aufgespeicherte Energie ausgestrahlt. Sollte es aber noch vor dem Ablauf der Verweilzeit zu einem Zusammenstoß mit einem anderen Molekül kommen, so wird die aufgespeicherte Energie nicht ausgestrahlt, sondern sie verwandelt sich in kinetische Energie. Wir wissen, daß Nordlicht niemals unter 80 km Höhe zu beobachten ist. Man kann daher annehmen, daß in den tieferen Schichten das durchschnittliche Zeitintervall

1) B. Gutenberg, Meteor. Zeitschr. **43**, 429, 1926.

2) S. Jahn, Zeitschr. f. Anorg. Chem. **60**, 357, 1908.

3) F. Krüger und O. Utesch, Ann. d. Phys. (4) **78**, 156, 1925.

1) Vgl. z. B. L. A. Sommer, Zeitschr. f. Phys. **51**, 451, 1928.

Digitized by Google

zwischen zwei molekularen Zusammenstößen geringer ist als die „Verweilzeit" im metastabilen Zustande. Auf diese Weise wird ganz ungezwungen erklärt, warum das Nordlicht dort nicht auftreten kann, wo die maximale Ozonbildung stattfindet.

D. Chalonge findet, daß die Ozonschicht in der Nacht merklich dicker ist als am Tage[1]). Aus den von Chalonge angeführten Zahlen ergibt sich ein durchschnittlicher Unterschied von etwa 0,89 mm O_3. Man muß also annehmen, daß die Korpuskularstrahlung in 12 Stunden eine Ozonschicht von über 0,89 mm O_3 erzeugt. Diese Schicht ist äquivalent einer Schicht von etwa $1{,}976 \cdot 10^{-4}$ g · cm^{-2}. Sie wird erzeugt in 12 Stunden; also in 1 Sekunde über $4{,}574 \cdot 10^{-9}$ g · cm^{-2} Ozon. Wir haben gesehen, daß 5—11 Proz. der von reinem Sauerstoff absorbierten Energiemenge zur eigentlichen Ozonbildung verbraucht wird. Wir wollen jetzt die höhere Zahl akzeptieren, d. h. 11 Proz. Wenn also 1 Erg durch reinen Sauerstoff absorbiert wird, so ist die Menge des entstandenen Ozons gleich $0{,}11 \cdot 3{,}362 \cdot 10^{-11} = 3{,}699 \cdot 10^{-12}$ g.

Nach Gutenberg kann man annehmen, daß in 40 km Höhe die Atmosphäre nur 9 Volumprozent Sauerstoff enthält; in größerern Höhen noch weniger. Darum muß die oben berechnete Ozonmenge mehr als um das 10fache verringert werden, wenn die Korpuskularstrahlung von der irdischen Atmosphäre (statt von reinem Sauerstoff) absorbiert wird. Wir können daher sagen, daß faktisch durch 1 Erg sicherlich weniger als $3{,}699 \cdot 10^{-13}$ g Ozon gebildet wird. Da aber nach Chalonges Beobachtungen die Korpuskularstrahlen über $4{,}574 \cdot 10^{-9}$ g · cm^{-2} · sec^{-1} Ozon bilden, so muß der Energiestrom dieser Korpuskularstrahlung über $4{,}574 \cdot 10^{-9} / 3{,}69 \cdot 10^{-13} = 12400$ Erg · cm^{-2} · sec^{-1} betragen. Ein solcher Energiestrom scheint mir aber bedenklich groß zu sein. Auch A. Ångström scheint von der Realität der Chalongeschen Beobachtungen nicht ganz überzeugt zu sein: „Obwohl die Chalongeschen Werte . . . mit großer Vorsicht aufgenommen werden müssen, verdienen sie doch angeführt zu werden . . ."[2]).

Was die von Dobson, Harrison und Lawrence beobachtete jährliche Schwankung des Ozongehalts anbetrifft[1]), so unterliegt sie keinem Zweifel. So z. B. betrug in Oxford im Oktober 1927 der Ozongehalt nur 2,37 mm O_3; im April 1928 hingegen 3,23 mm O_3. In 6 Monaten ist der Ozongehalt um 0,86 mm O_3 gestiegen, also in 1 Sekunde durchschnittlich um $5{,}53 \cdot 10^{-8}$ mm O_3, was $1{,}228 \cdot 10^{-11}$ g · cm^{-2} äquivalent ist. Zur Erzeugung einer solchen Ozonschicht in der Sekunde ist ein Energiestrom von $1{,}228 \cdot 10^{-11} / 3{,}699 \cdot 10^{-13} = 33$ Erg · cm^{-2} · sec^{-1} notwendig. Man darf aber nicht vergessen, daß diese Zahl nur einen Minimalwert darstellt. Es unterliegt ja keinem Zweifel, daß ein beträchtlicher Teil des entstandenen Ozons wieder zerstört wird (durch ultraviolette Sonnenstrahlung und durch andere Ursachen). Die Korpuskularstrahlung erzeugt also sicherlich beträchtlich mehr als $1{,}228 \cdot 10^{-11}$ g · cm^{-2} · sec^{-1} Ozon. Darum muß auch der entsprechende Energiestrom beträchtlich größer als 33 Erg · cm^{-2} · sec^{-1} sein. Ein solcher Energiestrom muß zu einer recht bedeutenden Temperatursteigerung in den höchsten Atmosphärenschichten führen[2]).

K. Büttner glaubt, daß das atmosphärische Ozon hauptsächlich durch die Höhenstrahlung gebildet werde: „Es liegt daher nahe, hier, wie bei der Kennelly-Heaviside-Schicht, die Ultra-γ-Strahlung als zeitlich konstanten Ozonisator anzunehmen, dem sich der Sonneneinfluß nur überlagert"[3]). Eine solche Annahme scheint mir aber ganz unmöglich zu sein, weil der Energiestrom der Höhenstrahlung außerhalb der Atmosphäre nach Gerasimovič von der Größenordnung 10^{-5} Erg · cm^{-2} · sec^{-1} ist[4]); die beobachtete Ozonbildung verlangt aber, wie wir eben gesehen haben, einen über $3{,}3 \cdot 10^6$ mal größeren Energiestrom.

1) Daniel Chalonge, C. R. **186**, 446, 1928.
2) Anders Ångström, Gerlands Beiträge zur Geophysik **21**, 160, 1929.

1) Dobson, Harrison und Lawrence, Proc. Roy. Soc. A, **122**, 466, 1929.
2) Vgl. die Hypothese von H. Petersen, Physik. Zeitschr. **28**, 510, 1927.
3) Konrad Büttner, Handbuch der Experimentalphysik, Leipzig 1928, Bd. 25, 1. Tl., S. 521.
4) B. P. Gerasimovič, Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences **62**, 184, 1927.

Dorpat (Estland), 17. Juni 1929.

(Eingegangen 20. Juni 1929.)

Digitized by Google

BESPRECHUNGEN.

Arthur Haas, Materiewellen und Quantenmechanik. Kl.-8°. VI u. 179 S. Mit 2 Fig. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft. 1929. RM. 7.—, geb. RM. 8.—.

Das Programm, einem breiten, nicht einseitig vorgebildeten Leserkreis die neueste Phase der theoretischen Physik: die Quantenmechanik in ihren Grundzügen und wesentlichen Resultaten verständlich zu machen, ist dem Verfasser dieses kleinen Werkes in hohem Maße gelungen. Es ist keine leichte Aufgabe, einen so abstrakten Stoff, dessen Konturen außerdem noch fließend sind, dem wissenschaftlich interessierten Laien nahezubringen, ohne entweder sich mit den allgemeinsten Umrissen zu begnügen, oder eine allzuermüdende geistige Anstrengung von ihm zu verlangen. Verfasser hat bereits in seinen früheren Büchern und Schriften genügend bewiesen, wie weitgehend es ihm gegeben ist, auch schwierige Gedankengänge in leicht faßliche Form zu bringen und dadurch Ergebnisse wissenschaftlicher Forschung über den engsten Fachkreis hinauszutragen.

Durch diese Geschicklichkeit der Darstellung wird es möglich, selbst so subtile Theoreme, wie die Quantenstatistik von Bose und von Fermi in die elementare Behandlung aufzunehmen und zu verdeutlichen. Auch der von Heisenberg begründete Weg der Quantenmechanik und dessen formales Rüstzeug: die Matrizenrechnung, kommen gebührend zur Geltung, obwohl selbstverständlich das Hauptgewicht auf die Schrödingersche Richtung gelegt ist, die dem physikalischen Verstehen am meisten entgegenkommt.

Sehr begrüßenswert ist die Aufnahme des Paulischen Prinzips und dessen fundamentale Auswirkung auf die Systematik der Grundstoffe als besonderes Kapitel (obwohl dieser Punkt nicht unmittelbar zum behandelten Stoff gehört), wodurch der mysteriöse Schalenaufbau der Elemente so wunderbar einfach seine Erklärung findet und die Bohrsche Vorstellung a posteriori so eindrucksvoll verifiziert wird.

Das sehr klar und lebendig geschriebene Büchlein möge jedem warm anempfohlen sein, der über die jüngste Entwicklungsphase der theoretischen Spekulation einen ersten orientierenden Überblick gewinnen will.

Die rasche Folge der 2. Auflage ist ein bester Beweis dafür, wie weitgehendes Bedürfnis nach einem Werkchen solcher Art in breiten Kreisen vorhanden ist. Die rapiden Fortschritte in der behandelten Disziplin haben bereits in der kurzen Zeit eine Erweiterung um vier Kapitel notwendig gemacht. Diese sind: Die Einwirkung der Licht- und Materiewellen auf Atome, die quantenmechanische Resonanz, die relativistische Verallgemeinerung der wellenmechanischen Grundgleichung und die Diracsche Theorie des Elektrons. Lanczos.

M. v. Ardenne, Verstärkermeßtechnik. Gr.-8°. 235 S. mit 246 Textabb. Berlin, J. Springer. 1929. RM 22.50, geb. RM 24.—.

Die Verstärkerröhre hat auch der Meßtechnik neue Wege eröffnet, zugleich auch neue Aufgaben gestellt. In seinem neuesten Werk gibt M. v. Ardenne eine Zusammenfassung der in den letzten Jahren entwickelten Geräte und Methoden, die zur Erzeugung von Wechselspannungen, deren Messung und Regelung sich der Verstärkerröhren bedienen oder an Verstärkern bzw. Empfängern und Gleichrichtern Messungen gestatten. Darüber hinaus werden noch einige länger bekannte Instrumente (Frankesche Maschine, Detektor, Schleifenoszillograph) beschrieben. Das Werk wird besonders denjenigen von Wert sein, die die Entwicklung auf diesem Gebiet nicht mit an der Quelle verfolgen konnten, einen Überblick über den Stand der Meßtechnik mit und an Verstärkerröhren erhalten oder für die Durchführung solcher Messungen einige Fingerzeige bekommen möchten. Der Verfasser weist auch verschiedentlich auf Schwierigkeiten und Fehlerquellen, insbesondere bei Hochfrequenzmessungen, hin, die besonders dem ungeübteren Experimentator recht wertvoll sein werden.

W. Reichardt.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: Der Leiter der Abteilung für landwirtschaftliche Gärungen am Institut für Gärungsgewerbe Dr. Gerhard Ruschmann an der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin, an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. E. Pohland für allgemeine, anorganische und analytische Chemie, an der Universität Amsterdam Dr. W. Hurevicz für Mathematik.

Ernannt: Der ord. Professor der Astronomie an der Universität Straßburg Dr. Ernest Esclangon zum Dir. der Sternwarte in Paris (an Stelle von Henri Alexandre Deslandres), der wissenschaftliche Mitarbeiter beim Institut Einstein in Berlin Dr. Hermann Müntz zum ord. Professor der Mathematik an der Universität Leningrad, der Lektor an der Höheren Technischen Schule in Malmö Dr. S. V. Bodfors zum Professor der Chemie an der Universität Lund, der Lektor an der Höheren Technischen Schule in Oerebro Dr. J. A. Hedvall zum Professor der Chemischen Technologie an Chalmers Tekniska Institut in Göteborg.

Ehrungen: Dem ord. Porfessor der phys. Chemie Dr. Georg von Hevesy in Freiburg (Br.) wurde von der Akademie der Wissenschaften in Rom der Cannizzaro-Preis erteilt.

Gestorben: Der Ordinarius der Chemie und Direktor des Chem. Instituts der Tierärztlichen Hochschule in Hannover Professor Dr. Karl Arnold, der Ordinarius der Physikalischen Chemie an der Universität Frankfurt a. M. Professor Dr. Richard Lorenz, der ord. Professor der Chemie an der Universität Posen Dr. Antoni Korczynski.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig

Digitized by Google

SEP 1 2 1929

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 13.70 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 11.50, im Ausland $ 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 16. Ausgegeben am 15. August 1929. Nr. 788. Printed in Germany. 30. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

H. Geiger und W. Müller, Technische Bemerkungen zum Elektronenzählrohr. S. 489—493.

H. Neufeldt, Dosierung von Radiumpräparaten mit dem Elektronenzählrohr nach der γ-Strahlmethode. S. 494—495.

E. H. Kennard, Über Potentialschwellen und radioaktiven Zerfall in der Quantenmechanik. S. 495—497.

F. Bitter, Diamagnetismus und Wellenmechanik. S. 497—504.

P. Groß, Eine eigentümliche Gesetzmäßigkeit der Molekularpolarisation einiger reiner Dipolsubstanzen. S. 504—506.

A. Deubner und J. Malsch, Ein einfacher elektrooptischer Versuch. Mit Tafel X. S. 506—508.

O. Mathias und V. F. Hess, Über einen neuen Apparat zur Registrierung der Ausschläge von Ein- und Zweifäden-Elektrometern. S. 508—512.

Besprechungen:

E. Schrödinger, Vier Vorlesungen über Wellenmechanik. S. 512.

E. Schrödinger, Abhandlungen zur Wellenmechanik. S. 512.

Berichtigung. S. 512.

Personalien. S. 512.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Digitized by Google

Geophysikalische Askania-Instrumente zur Lagerstättenforschung

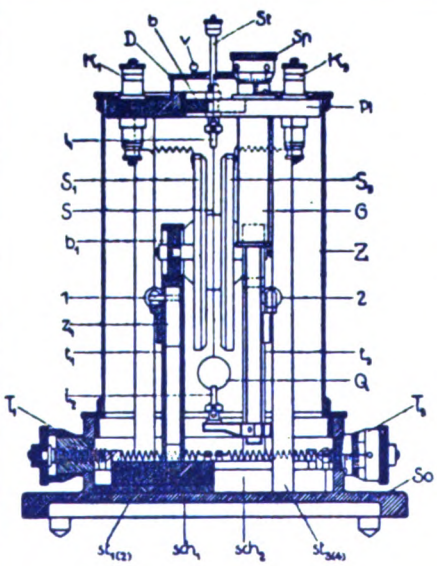
Verlangen Sie Druckschrift Geo 69138 n

ASKANIA

Die Vertikalfeldwaage nach Ad. Schmidt wurde für den Feldgebrauch konstruiert. Sie besitzt eine hohe Einstellsicherheit. Ihre Widerstandsfähigkeit ist den hohen Anforderungen, die der Gebrauch im Felde stellt, angepaßt.

ASKANIA-WERKE A.G.
BAMBERGWERK
BERLIN-FRIEDENAU
KAISERALLEE 87/88

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn
MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923. Seite 166—170

Katalog 30, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 16 — 15. August 1929 — Redaktionsschluß für Nr. 18 am 1. September 1929. — 30. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

H. Geiger und W. Müller, Technische Bemerkungen zum Elektronenzählrohr. S. 489.

H. Neufeldt, Dosierung von Radiumpräparaten mit dem Elektronenzählrohr nach der γ-Strahlmethode. S. 494.

E. H. Kennard, Über Potentialschwellen und radioaktiven Zerfall in der Quantenmechanik. S. 495.

F. Bitter, Diamagnetismus und Wellenmechanik. S. 497.

P. Groß, Eine eigentümliche Gesetzmäßigkeit der Molekularpolarisation einiger reiner Dipolsubstanzen. S. 504.

A. Deubner und J. Malsch, Ein einfacher elektrooptischer Versuch. Mit Tafel X. S. 506.

O. Mathias und V. F. Hess, Über einen neuen Apparat zur Registrierung der Ausschläge von Ein- und Zweifaden-Elektrometern. S. 508.

Besprechungen:

E. Schrödinger, Vier Vorlesungen über Wellenmechanik. S. 512.

E. Schrödinger, Abhandlungen zur Wellenmechanik. S. 512.

Berichtigung. S. 512.

Personalien. S. 512.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Technische Bemerkungen zum Elektronenzählrohr[1]).

Von Hans Geiger und Walther Müller.

§ 1. Einleitung. Wir haben in dieser Zeitschrift[2]) kürzlich über eine als Zählrohr bezeichnete Apparatur berichtet, die zum quantitativen Nachweis extrem schwacher Strahlungsintensitäten korpuskularer oder atomarer Natur geeignet ist. Diese Apparatur ist sehr einfach: in einem Metallrohr wird axial ein Draht ausgespannt, dessen Oberfläche mit einer halbisolierenden Haut gleichmäßig überzogen ist. Infolge dieser Haut kann die Spannung, ohne daß dies zu Funkentladungen Anlaß gibt, leicht soweit gesteigert werden, daß z. B. auch die schwache Primärionisation eines schnellen β-Strahls infolge der einsetzenden starken Stoßionisation ohne weiteres mit einem gewöhnlichen Fadenelektrometer nachgewiesen werden kann. Es ist dabei gleichgültig, in welcher Richtung und an welcher Stelle der β-Strahl das Zählrohr durchsetzt.

Da wir glauben, daß das Zählrohr wegen seiner Empfindlichkeit und Einfachheit zur Lösung vieler Probleme der modernen Physik Anwendung finden wird, schien es uns wichtig, die Arbeitsweise des Zählrohrs noch weiter zu klären. Über die zu diesem Zweck ausgeführten Versuche soll hier berichtet werden.

1) Über die hier mitgeteilten Versuche wurde bereits auf einer Vortragswoche in Zürich am 3. Juli 1929 berichtet.

2) H. Geiger und W. Müller, Physik. Zeitschr. **29**, 839, 1928.

§ 2. Einfluß von Gasinhalt, Gasdruck und Rohrgröße. Zunächst wurde festgestellt, inwieweit die Empfindlichkeit des Zählrohrs von Gasdruck und Gasart abhängt. Die Empfindlichkeit wurde dabei mit einem schwachen Radiumpräparat bestimmt, das in einen solchen Abstand vom Zählrohr gebracht wurde, daß die von den γ-Strahlen an der Rohrwandung ausgelösten sekundären β-Strahlen eine bequem zählbare Ausschlagszahl pro Minute ergaben. Es zeigte sich, daß diese Zahl praktisch konstant blieb, sobald der Druck etwa 5 cm *Hg* überschritten hatte (Fig. 1). Bemerkenswert ist aber,

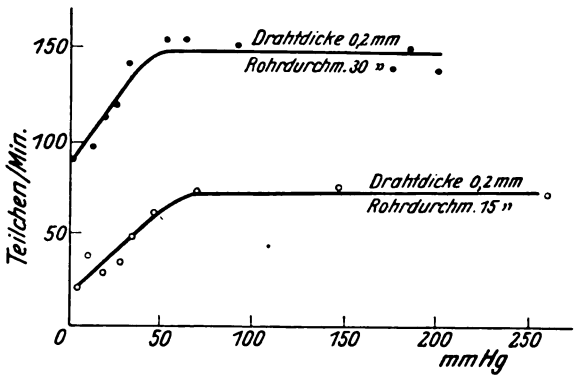


Fig. 1. Ausschlagszahl in Abhängigkeit vom Gasdruck.

daß selbst bei einem Druck von 1 mm *Hg* und darunter noch ein erheblicher Bruchteil der maximalen Ausschlagszahl beobachtet wurde. Ein schnelles β-Teilchen erzeugt unter diesen Bedingungen auf seinem Weg durch das Gas im

Digitized by Google

Zählrohr im Mittel noch nicht einmal ein einziges Ionenpaar. Es ist daher anzunehmen, daß bei tiefen Drucken die Auslösung des Stromstoßes im wesentlichen durch die sekundären Elektronen erfolgt, die der β-Strahl an der Innenseite der Rohrwand auslöst.

In welcher Weise die Zählspannung von Gasinhalt und Gasdruck abhängt, ist aus Fig. 2 und 3

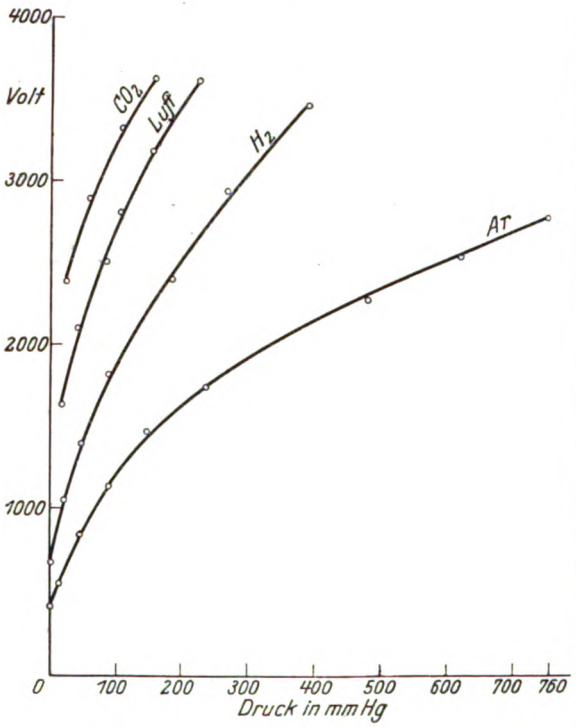


Fig. 2. Zählspannung in Abhängigkeit von Gasdruck und Gasart (Drahtdicke 0,4 mm).

zu ersehen. Unter Zählspannung ist dabei die Spannung verstanden, bei der die maximale Ausschlagszahl gerade erreicht wird. Bei den Kurven der Fig. 2 hatte der im Zählrohr ausgespannte Draht eine Dicke von 0,4 mm, während bei den Kurven der Fig. 3 die Drahtdicke mehr als zehnmal kleiner war. Es sei noch hervorgehoben, daß bei Füllung mit reinem Argon die Zählspannung bis auf 280 Volt sinken kann.

Vergleicht man verschieden große Zählrohre miteinander, so erweist sich die von den γ-Strahlen ausgelöste sekundäre β-Strahlung in erster Annäherung der Oberfläche des Zählrohrs proportional. Im Mittel findet man bei Messingzählrohren eine Empfindlichkeit, d. h. eine Ausschlagszahl von 33 pro Min. und cm² der Oberfläche, wenn die Elektronen durch die γ-Strahlung von 1 mg Radium aus 1 m Entfernung ausgelöst werden. Der Resteffekt (natürliche Zerstreuung) beträgt unter normalen Bedingungen 1 Ausschlag pro Min. und cm² und geht bei Verwendung eines allseitigen Eisenpanzers von 20 cm Dicke auf etwa $^1/_3$ herab.

§ 3. Gute und schlechte Drähte. Wir haben bereits in unserer ersten Notiz[1]) darauf hingewiesen, daß ein brauchbarer Draht daran erkenntlich ist, daß die Ausschlagszahl über einen Spannungsbereich von 50 Volt konstant bleibt. Nach unseren neueren Messungen ist dieser Spannungsbereich meist noch erheblich breiter. Wir geben in Tabelle I hierzu ein Versuchsbeispiel mit einem Zählrohr von 120 cm²

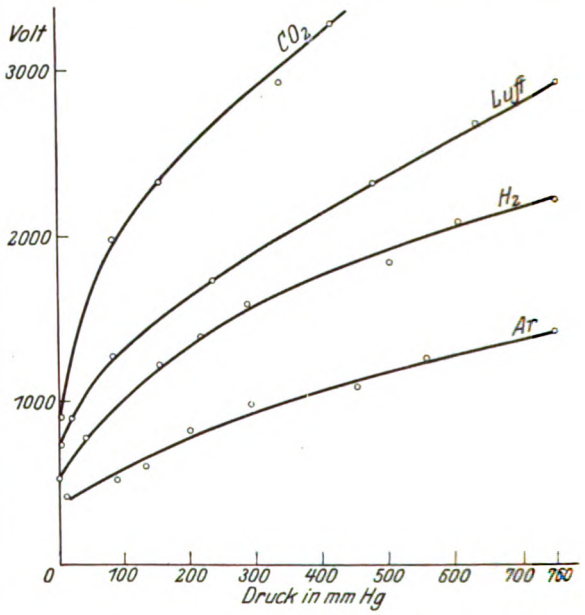


Fig. 3. Zählspannung in Abhängigkeit von Gasdruck und Gasart (Drahtdicke 0,03 mm).

Oberfläche und einem Draht von 0,2 mm Dicke. Jeder Meßpunkt basiert dabei auf der Zählung von etwa 400 Ausschlägen. Man sieht, daß die

Tabelle I.

Ausschlagszahl in Abhängigkeit von der Spannung.

Spannung in Volt	Ausschlagszahl pro Minute
1200	57
1250	60
1300	63
1350	71
1400	64
1450	62
1500	67
1600	65

1) H. Geiger und W. Müller, Naturw. **16**, 639, 1928.

Digitized by Google

minutliche Ausschlagszahl über einen Bereich von 300 Volt innerhalb der Meßfehlergrenze konstant blieb. Geht man mit der Spannung über die obere Zählgrenze hinaus, so setzen spontane Ausschläge ein, bzw. es reißen die Einzelstöße nicht mehr ab. Nach unseren bisherigen Erfahrungen wird es schwieriger einen breiten Spannungsbereich zu erhalten, wenn man den Ableitungswiderstand klein (etwa unter 10^9 Ohm) wählt oder sehr dicke Drähte (etwa über 1 mm Durchmesser) benutzt.

Es sei hier erwähnt, daß man den Draht auch durch ein Stahlrohr bis zu mehreren Zentimetern Durchmesser ersetzen kann, so daß ein Zähler von ringförmigem Querschnitt entsteht. Ein solcher Zähler bietet den Vorteil, daß die Strahlung einer im inneren Rohr befindlichen aktiven Substanz weitgehend ausgenutzt wird.

Wenn bei einem Zählrohr ein durch konstante Ausschlagszahl ausgezeichneter Spannungsbereich nicht vorhanden ist, die Ausschlagszahl vielmehr mit der Spannung dauernd anwächst, so hat dies nach unseren bisherigen Erfahrungen einen der folgenden beiden Gründe. Entweder hat der Draht blanke Stellen, an denen spontane Entladungen einsetzen, oder die isolierende Schicht ist ungleichmäßig dick. In dem zweiten Falle zählt der Draht bei wachsender Spannung zuerst nur an den dünnbedeckten Stellen und erst bei höherer Spannung werden auch die dickeren wirksam. Bei dieser höheren Spannung wird aber an den dünneren Stellen die Zählspannung bereits überschritten.

Fig. 4 zeigt das Ergebnis eines Versuches, bei dem wir die Wirksamkeit eines Drahtes an

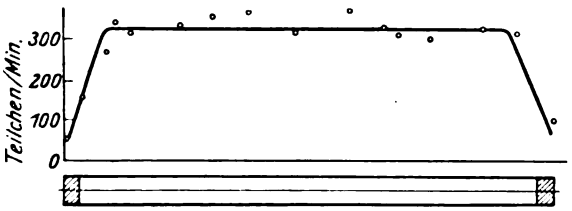


Fig. 4. Empfindlichkeit eines Zählrohrs entlang der Achse (Rohrlänge 15 cm, Durchmesser 1 cm).

seinen verschiedenen Stellen untersucht haben. Ein eng begrenztes Bündel von β-Strahlen aus *Ra D + E* wurde dem Zählrohr entlang verschoben und an verschiedenen Stellen die Ausschlagszahl bestimmt. Man erkennt durch Vergleich mit dem unter der Kurve gezeichneten Zählrohr, daß schon in nächster Nähe der Hartgummistopfen die maximale Ausschlagszahl erreicht wurde und über die ganze Rohrlänge innerhalb der Meßfehlergrenze konstant blieb. Bei schlecht präparierten Drähten dagegen haben wir sehr beträchtliche Unterschiede gefunden; in diesen Fällen war aber auch ein durch eine konstante Ausschlagszahl charakterisierter Spannungsbereich nicht vorhanden. Auch dieser Versuch scheint uns zu zeigen, daß gerade die Breite des Zählbereichs ein brauchbares Kriterium für die Güte eines Zähldrahtes ist.

Ist die Isolierschicht durchgehend zu dick, so werden die Ausschläge bei Inbetriebnahme des Rohres allmählich kleiner und hören schließlich ganz auf, um meist nach Verlauf von einigen Minuten wieder einzusetzen. Der Grund hierfür liegt wohl darin, daß die Isolierhaut die Ladung nicht rasch genug an den Draht abzugeben vermag.

Wenn wir hier verschiedene Gründe für die Unzulänglichkeit von Zähldrähten gegeben haben, so möchten wir andererseits betonen, daß die Herstellung guter Drähte nach wenig Übung mit Leichtigkeit gelingt. Im Gegensatz zu Herrn Kniepkamp[1]) neigen wir allerdings zu der Ansicht, daß eine Vorbehandlung der Drähte nötig ist und daß bei einem blanken Draht kein brauchbarer Zähler zustandekommt.

Alles spricht dafür, daß dieselben Verfahren, die für den Spitzenzähler eine gute Spitze liefern, auch zur Herstellung der Drähte sich eignen. Am einfachsten ist es, Stahldrähte in der Flamme oder elektrisch leicht und kurz zu erhitzen oder sie mit Säure zu behandeln, wie bereits in unserer ersten Notiz beschrieben wurde. So behandelte Drähte sind sehr haltbar. Wir haben mit einzelnen Zählrohren mehrere Monate lang gearbeitet und dabei viele Hunderttausende von Teilchen registriert, ohne daß die Schärfe der Ausschläge oder die Empfindlichkeit sich im geringsten geändert hätte.

§ 4. Einfluß des Rohrmaterials auf die Empfindlichkeit. Es erschien uns erforderlich, festzustellen, ob bzw. inwieweit das Material des Zählrohrs die Zahl der beobachteten Ausschläge beeinflußt. Es war nicht ratsam, den Versuch einfach in der Weise auszuführen, daß wir eine Reihe möglichst gleichartiger Zählrohre miteinander verglichen, bei denen nur die Rohrwand aus verschiedenem Material bestand. Wir benutzen vielmehr einen karussellartig gebauten Apparat, bei dem man denselben Draht nacheinander in vier verschiedene Zählrohre, ohne eine Änderung des Gasdrucks vorzunehmen, einführen konnte. Fig. 5 zeigt einen Querschnitt durch diese Apparatur. Die vier verschiedenen Rohre R_1, R_2, R_3, R_4, von denen nur zwei einander gegenüberliegende gezeichnet sind, standen auf einer Drehscheibe D, die sich in einer luftdichten Kammer, um die Achse TT drehen

1) H. Kniepkamp, Physik. Zeitschr. **30**, 237, 1929.

Digitized by Google

konnte. Der Zähldraht ZZ war an einem Rahmen HH befestigt, der von außen mittels des Schliffes S gedreht werden konnte. Gleichzeitig war durch das Schliffstück der Rahmen gegen das Gehäuse elektrisch isoliert. Um nun die Rohrwandung im eigentlichen Zählrohr R_1 auszuwechseln, wurde der Zähldraht mittels des Schliffes S durch einen schmalen Längsschlitz im Rohr R_1 herausgedreht. Dann wurde durch Drehen des Karussells das Rohr R_2 an die Stelle R_1 gebracht und der Draht wieder eingeschlagen, worauf das Rohr wieder zählbereit war. Jegliche Änderung an dem Gasinhalt und Gasdruck, an den elektrischen Bedingungen und an der geometrischen Lage des in Untersuchung befind-

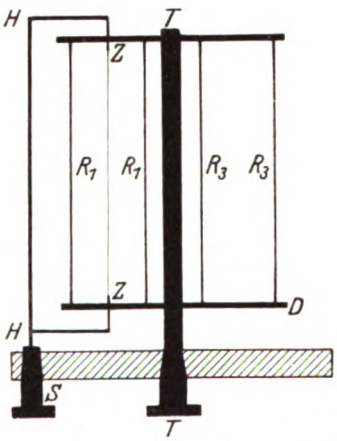


Fig. 5. Karussellapparat zum Auswechseln der Zählrohre.

lichen Rohres gegenüber den außerhalb als Sekundärstrahler wirkenden Metallmassen war dadurch vermieden. Die Rohre hatten 2,9 cm Durchmesser und 11 cm Höhe.

Unter Verwendung der harten γ-Strahlen von Radium (Filter 20 cm Eisen) ergaben sich die in Tabelle II mitgeteilten Ausschlagszahlen. Der

Tabelle II.

Resteffekt und Empfindlichkeit von Zählrohren aus verschiedenem Material.

Material	Zahl der Ausschläge unter 20 cm Eisen (Resteffekt)	Zahl der Ausschläge unter Einwirkung von γ-Strahlen
Paraffin . .	21	58
Aluminium	34	60
Eisen . . .	28	74
Nickel . . .	27	70
Messing . .	28	73
Zink	29	66
Blei	34	107

Apparat befand sich dabei unter einem allseitigen Eisenpanzer von 20 cm Dicke, um die Strahlung des Mauerwerks usw. wenigstens teilweise auszuschalten. In Spalte 2 ist der unter dem Panzer noch verbleibende Resteffekt, in Spalte 3 der Radiumeffekt nach Abzug des Resteffekts eingetragen. Man erkennt eine systematische Zunahme der Ausschlagszahl mit der Ordnungszahl der Substanz, sowohl bei dem Resteffekt wie bei dem Radiumeffekt. Nur Aluminium macht bezüglich des Resteffekts eine Ausnahme, in dem es eine um etwa 30 Proz. höhere Ausschlagszahl zeigt als zu erwarten ist. Dieser Effekt, der sich bei drei verschiedenen Proben von Aluminium zeigte und mit der Dicke der Aluminiumschicht anwuchs, könnte schon durch einen Radiumgehalt von 10^{-13} g pro g Aluminium erklärt werden. Es sollen jedoch noch weitere Versuche zur Klärung des Effektes ausgeführt werden.

Bemerkenswert ist ferner, daß die Richtungsasymmetrie in der Emission der sekundären β-Strahlen auch beim Zählrohr sehr deutlich in Erscheinung tritt, wenn man die Wandung aus

Fig. 6. Zählrohr zum Nachweis der Richtungsasymmetrie sekundärer β-Strahlen.

zwei verschiedenen Metallen herstellt. Wir haben z. B. in den Karussellapparat ein Zählrohr eingesetzt, dessen Wandung der Länge nach zur Hälfte aus Aluminium, zur Hälfte aus altem *Ra D*-freien Blei bestand (Fig. 6). Durchsetzten die in Pfeilrichtung kommenden γ-Strahlen zuerst die Aluminiumschicht und dann die Bleischicht, so war die Ausschlagszahl um 50 Proz. größer als wenn die Durchstrahlung in umgekehrter Reihenfolge erfolgte. Dabei war durch ein vorgeschaltetes Blei- bzw. Aluminiumblech dafür gesorgt, daß die Absorption der primären γ-Strahlen in beiden Fällen dieselbe war.

Eine ähnliche Asymmetrie haben wir bei der durch 5 cm Blei gefilterten Höhenstrahlung nicht feststellen können, was auch ganz verständlich ist, da die Höhenstrahlung nach neuen Versuchen von Bothe und Kolhörster[1]) korpuskularer Natur zu sein scheint.

1) W. Bothe und W. Kolhörster, Naturwissenschaften **17**, 271, 1929.

Digitized by Google

§ 5. Absolutzahl der Ausschläge. Die Unabhängigkeit der Ausschlagszahl von Gasdruck und Gasart sowie das Vorhandensein eines größeren Spannungsbereiches, innerhalb dessen die Ausschlagszahl konstant bleibt, lassen es zum mindesten wahrscheinlich erscheinen, daß die eintretenden β-Teilchen in ihrer Gesamtheit erfaßt werden. Wir konnten aber auch mit dem Zählrohr einen ähnlichen Koinzidenzversuch durchführen, durch den früher der eine von uns[1]) das quantitative Arbeiten des Spitzenzählers nachweisen konnte.

Die Apparatur bestand aus zwei konzentrischen Zählrohren: das innere war ein sehr dünnwandiges Aluminiumrohr von 1 cm Durchmesser, das äußere hatte ringförmigen Querschnitt und war mit vier Drähten versehen (Fig. 7).

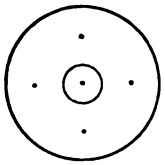


Fig. 7. Koinzidenzzähler.

Eine harte β-Strahlung, von Radium bzw. von der Höhenstrahlung herrührend, wurde durch die Zählrohre hindurchgeschickt. Falls die Zählrohre wirklich quantitativ zählen und genügend lang sind, sollte jeder Ausschlag im inneren Zählrohr von einem Ausschlag im äußeren Ringzähler begleitet sein. Denn jeder β-Strahl, der von außen kommend in das innere Zählrohr eindringt, muß ja den Ringzähler durchsetzen, ebenso wie auch jeder im inneren Zählrohr entstehende β-Strahl durch das dünnwandige Aluminiumrohr hindurch in den Ringzähler gelangt. Aus der Zahl der tatsächlich auftretenden Koinzidenzen kann man dann auf den Wirkungsgrad des Zählrohrs schließen. Bei den von uns durchgeführten Versuchen wurden die Ausschläge der beiden Zähler unmittelbar durch relais-betätigte Schreiber auf demselben laufenden Papierstreifen registriert. Dabei ergeben sich die in Tab. III eingetragenen Zahlen. Bei Beurteilung dieser Zahlen ist zu beachten, daß der Ringzähler, wie durch besondere Messungen festgestellt wurde, infolge der ungünstigen Feldverteilung nur 40 Proz. der β-Strahlen registrierte, die man mit einem normalen Zähler der gleichen Oberfläche erhielt. Außerdem traf ein Teil der im inneren Zählrohr ausgelösten und dort registrierten β-Strahlen auf die Hartgummistopfen und gelangte dadurch im Außenzähler nicht zur Beobachtung; auch war damit zu rechnen, daß einige Strahlen (darunter auch die im Innenzähler etwa registrierten α-Strahlen) das Aluminiumrohr nicht zu durchdringen vermochten. Andererseits war aber zu beachten, daß bei der Auswertung des Registrierstreifens zwei Ausschläge, die einander sehr rasch folgten (scheinbare Koinzidenz) nicht ohne weiteres von einer wirklichen Koinzidenz unterschieden werden konnten. Zur Feststellung des hierdurch bedingten Fehlers wurde auf dem Registrierstreifen außer der Häufigkeit des Intervalls Null auch die Häufigkeit eines zweiten, an sich beliebigen Intervalls ausgezählt. Die Auszählung zeigte, daß unter den in der letzten Spalte der Tab. III eingetragenen Koinzidenzen 15 bzw. 20 als „scheinbare Koinzidenzen" aufzufassen waren.

Tabelle III.

Koinzidenzversuch.

Erregende Strahlung	Ausschlagszahlen		Koinzidenzen
	Innenzähler	Außenzähler	
Höhenstrahl. u. Eigenstrahlung	360	740	139
γ-Strahlung u. Eigenstrahlung	640	1218	222

Berücksichtigt man alle angegebenen Korrektionen, so darf wohl mit Bestimmtheit gesagt werden, daß ein normales Zählrohr auch schnelle Elektronen nahezu quantitativ registriert. Ein Beweis, daß wirklich jedes einzelne Teilchen ausnahmslos gezählt wird, konnte allerdings nicht erbracht werden und dürfte auch schwer zu führen sein. Irgendein Grund für eine entgegengesetzte Annahme liegt aber auch nicht vor.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Mittel, die sie uns für diese Untersuchungen zur Verfügung gestellt hat, sowie für das Forschungsstipendium, das dem einen von uns gewährt wurde.

Kiel, Physikalisches Institut der Universität, im Juni 1929.

(Eingegangen 17. Juli 1929.)

1) H. Geiger, Ann. d. Phys. **44**, 813, 1914.

Digitized by Google

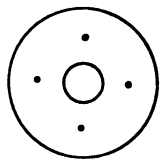
Dosierung von Radiumpräparaten mit dem Elektronenzählrohr nach der γ-Strahlmethode.

Von Hans Neufeldt.

Einleitung.

Die kleinste Menge Radium, die durch Vergleich seiner γ-Strahlung mit der eines Normalpräparats bestimmt werden kann, beträgt etwa 10^{-2} mg[1]). Durch Verfeinerung der Methode konnte Bothe noch $2 \cdot 10^{-3}$ mg nachweisen[2]). Bei der hohen Empfindlichkeit des von Geiger und Müller[3]) angegebenen Elektronenzählrohres war zu erwarten, daß damit noch weit kleinere Mengen von Radium dosiert werden könnten. Auf Anregung von Herrn Prof. Geiger habe ich die folgenden Messungen ausgeführt.

Um die von dem Präparat allseitig ausgesandten γ-Strahlen nach Möglichkeit auszunutzen, wurde ein Zählrohr konstruiert, bei dem das



Präparat in der Mitte untergebracht werden konnte. Die Figur zeigt dieses Rohr im Querschnitt. Der Innendurchmesser beträgt 1 cm, der Außendurchmesser 4 cm, die wirksame Länge ist 5 cm. Zwischen den beiden konzentrischen Zylindern befinden sich 4 Drähte von 0,2 mm Durchmesser.

Die Empfindlichkeit dieses Ringzählers war wegen der unsymmetrischen Feldverteilung allerdings nicht ganz so groß wie bei einem Rohr, bei dem sich der Draht in der Achse befindet, doch war dieses für die folgenden Messungen ohne Belang.

Das zu messende Präparat wurde in die Mitte des Rohres gebracht und die Zahl der im Ringzähler ausgelösten Sekundärelektronen bestimmt. Dabei war das Präparat mit einem 2 mm starken Mantel aus altem Blei umgeben, um die β-Strahlung zu absorbieren. Die Messung wurde mit 3 Präparaten ausgeführt, die durch Abwägung geeigneter Mengen eines radioaktiven Salzes hergestellt waren. Der Radiumgehalt dieses Salzes war früher zu $5{,}77 \cdot 10^{-5}$ mg pro g Substanz bestimmt worden. In Spalte 1 und 2 der Tabelle I sind Substanz- und Radiumgehalt der Präparate, in Spalte 3 die im Mittel beobachteten Ausschlagszahlen angegeben. Diese Zahlen sind, wie man aus Spalte 4 ersieht, dem Radiumgehalt proportional.

Tabelle I.

Gehalt und Aktivität der benutzten Präparate.

Präparat	1. Substanz mg	2. Radium mg	3. Teilchen pro Min.	4. Teilchenzahl pro Min. u. mg
I	216,2	$1{,}25 \cdot 10^{-5}$	44,1	$35{,}3 \cdot 10^5$
II	103,8	$5{,}94 \cdot 10^{-6}$	22,7	$35{,}7 \cdot 10^5$
III	20,8	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	$4{,}2_2$	$36{,}7 \cdot 10^5$

Es ist ohne weiteres verständlich, daß die Genauigkeit der Messung in hohem Grade von der Größe des „Natürlichen Effektes" beeinflußt wird. Um diesen nach Möglichkeit herabzudrücken, war das Zählrohr in einer Bleikammer von etwa 10 cm Wandstärke untergebracht. Während bei dem Präparat I der natürliche Effekt (25,3 Teilchen/Minute) noch kleiner als der Radiumeffekt war, überwiegt er bei dem kleinsten gemessenen Präparat III schon erheblich. Es ist natürlich, daß in diesem Falle die Messungen über relativ lange Zeiten ausgeführt werden mußten, damit der Differenzwert einigermaßen Sicherheit erhält. Eine automatische Zählapparatur, wie sie z. B. schon von Curtiss[1]) angewandt wurde, war hier sehr zweckmäßig und hat sich gut bewährt.

Zur Beurteilung der erreichten Genauigkeit dienen die in Tabelle II gemachten Angaben. Spalte 2 enthält die mit und ohne Präparate in gleichen Zeiten beobachteten Ausschlagszahlen N_{1+2} und N_2. Spalte 3 zeigt den mittleren Fehler der Differenz N_1 beider Zahlen, der nach Bothe gegeben ist durch $\sqrt{N_{1+2} + N_2}$. In Spalte 4 ist schließlich dieser Fehler in Prozenten von N_1 wiedergegeben. Ein Präparat von 10^{-6} mg kann also durch Messung der γ-Strahlung mit dem Elektronenzählrohr mit einer Genauigkeit von etwa 10 Proz. bestimmt werden, wenn man, einschließlich der Beobachtung des natürlichen Effekts 6 Stunden auf die Ausführung der Messung verwendet. Die mittleren Fehler für die Präparate I und II beziehen sich auf eine Meßdauer von $1^1/_2$ Stunden. Bei der Sicherheit und Konstanz, mit der das Elektronenzählrohr arbeitet, läßt sich jedoch durch Verlängerung der Meßreihen die Meßgenauigkeit noch erheblich steigern.

Es wurde auf zweierlei Weise versucht, die für diese Untersuchungen verwandten Präparate an den kleinsten im Institut vorhandenen Stan-

1) Siehe z. B. Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik., 15. Aufl., S. 756.

2) W. Bothe, Physik. Zeitschr. **16**, 33, 1915. Siehe auch W. A. Sokolow, Zeitschr. f. Phys. **54**, 385, 1929.

3) H. Geiger u. W. Müller, Physik. Zeitschr. **29**, 839, 1928.

1) Siehe F. Curtiss, Phys. Rev. **31**, 1060, 1928.

Digitized by Google

Tabelle II.

Beurteilung der erreichten Meßgenauigkeit.

Präparat	1. Teilchenzahl pro Minute	2. Gesamtzahl der Ausschläge $N_1 + _2 - N_2 = N_1$	3. mittlerer Fehler	4. mittlerer Fehler in Proz.
I	44,1	$3080 - 1124 = 1956$	65,0	3,3
II	22,7	$2159 - 1139 = 1020$	57,4	5,6
III	$4{,}4_2$	$5943 - 5060 = 883$	105,0	11,9

dard von 0,103 mg Radium anzuschließen, um festzustellen, ob in der Dosierung des für die Messungen benutzten Salzes ein ernstlicher Fehler unterlaufen sein konnte.

1. In der ersten Methode wurden 12,11 g desselben Salzes, aus dem die obigen Präparate hergestellt waren, in ein Glasrohr eingeschlossen. Dieses Präparat wurde in 10 bzw. 20 cm Abstand von einem Elektronenzählrohr aufgestellt, dessen Durchmesser 1,5 cm und dessen wirksame Länge 4,0 cm betrug. Es ergaben sich abzüglich des natürlichen Effekts 24,5 bzw. 6,03 Teilchen pro Minute. Es wurde dann die Radiumnormale in 1 m Entfernung aufgestellt, wobei sich eine Ausschlagszahl von 39,3 Teilchen/Minute ergab. Nimmt man an, daß das quadratische Entfernungsgesetz annähernd gilt, so bestimmt sich der Gehalt des Salzes zu $5{,}2_2 \cdot 10^{-5}$ mg Radium pro g Substanz, also zu einem etwa 10 Proz. kleineren Betrag als der in Tabelle I zugrunde gelegte Wert. In Anbetracht der erwähnten Unsicherheit des quadratischen Abstandsgesetzes kann keine bessere Übereinstimmung erwartet werden.

2. Bei der zweiten Methode wurde die Frage folgendermaßen gelöst. Die Radiumnormale von 0,103 mg ergab in einem Abstand von 100 cm von dem in der Figur dargestellten Zählrohr 117,9 Teilchen/Minute. Daraus folgt für 1 mg und den Quadratzentimeter Oberfläche die Ausschlagszahl von 15,0 Teilchen/Minute. Für das Präparat I wurden 44,1 Teilchen/Minute gezählt (siehe Tabelle I). Wird berücksichtigt, daß für ein Präparat im Inneren des Zählrohres wegen dessen endlicher Länge auf die Raumwinkel beider Metallzylinder $2 \cdot 4\pi$ nur 88 Proz. der ausgesandten Strahlen gezählt werden, so folgt für den Radiumgehalt des Salzes $x_{mg} = 44{,}1/15{,}0 \cdot 8\pi \cdot 0{,}88 \cdot 100^2 = 1{,}32_8 \cdot 10^{-5}$ mg pro g Substanz. Dieser Wert ist um etwa 5 Proz. größer als der oben zugrunde gelegte Wert.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Untersuchung wurde gezeigt, daß bei Verwendung des Elektronenzählrohres Radiummengen bis herab zu 10^{-6} mg noch mit einer Genauigkeit von etwa 10 Proz. nach der γ-Strahlmethode dosiert werden können. Das bedeutet etwa eine 1000mal so große Empfindlichkeit als bei den bisher angegebenen Methoden. Der Zeitaufwand für eine solche Dosierung beträgt etwa 6 Stunden. Die Registrierung der Ausschläge wird durch Verwendung einer automatischen Zählapparatur wesentlich erleichtert.

Kiel, Institut f. Experimentalphysik, Juli 1929.

(Eingegangen 17. Juli 1929.)

Über Potentialschwellen und radioaktiven Zerfall in der Quantenmechanik.

Von E. H. Kennard.

Es wird zuweilen angenommen, daß eine Partikel von der Energie W, welche von einer Schwelle umgeben ist, innerhalb welcher das Potential von allen Seiten zu einem Maximalwert $V_0 > W$ ansteigt, gemäß der klassischen Theorie diese Schwelle nicht passieren könne, während ihr dies nach der Quantenmechanik möglich sei. Dies ist jedoch nicht ganz richtig, denn es ist zunächst in der Quantenmechanik nicht möglich, die angegebenen Bedingungen zu verwirklichen. Die Partikel könnte natürlich definitiv in eine solche Schwelle gesetzt werden, aber in diesem Falle würde ihre Energie mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit über alle möglichen Werte verteilt sein, einschließlich solcher Werte, die viel größer als V_0 sind. Andererseits könnte auch angenommen werden, daß die Energie bestimmt kleiner als V_0 ist; dann besteht aber eine Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Partikel sich bereits zu Beginn außerhalb der Schwelle befindet. Beide Grenzfälle können aber nicht gleichzeitig erfüllt sein; wir haben hier einen Fall der Unbestimmtheitsrelation von Heisenberg vor uns, wonach Energie und Ort unvertauschbare Größen sind und nicht gleichzeitig bestimmt werden können.

Die bloße Möglichkeit, daß die Partikel die Schwelle passiert, steht aber nicht im Widerspruch zur klassischen Theorie. Hingegen scheint aber die Wahrscheinlichkeit für das Durchlaufen der Schwelle in der neuen Theorie viel größer zu sein; die Partikel macht hier in höherem Maße Gebrauch von ihrer beschränkten Möglichkeit, die Schwelle zu passieren.

Ein allgemeiner Beweis für diese Behauptung würde eine wahrscheinlich ziemlich ausführliche Erörterung der Eigenschaften von Differential-

Digitized by Google

gleichungen und deren Eigenfunktionen erfordern. Wenn man die Partikel mit Sicherheit in das Innere der Schwelle setzt, muß man annehmen, daß außerhalb der Schwelle überall $\psi\psi^* = 0$ und folglich $\psi = 0$ ist. Dazu müßte gezeigt werden, daß, falls der Wellenskalar ψ in die Reihe

$$\psi = \sum_n c_n u_n (q, W_n)$$

nach den Eigenfunktionen u_n, die den Quantenenergien W_n entsprechen, entwickelt wird, nicht alle c_n, für welche $W_n > V_0$ ist, verschwinden können. Nehmen wir umgekehrt an, daß die Koeffizienten doch in dieser Art verschwinden, so müßten wir zeigen, daß dann ψ nicht überall außerhalb eines begrenzten Raumgebietes verschwinden kann.

Anstatt diesen allgemeinen Beweis zu führen, wollen wir diese Frage mit einem sehr einfachen Beispiel (welches von Hund stammt) in Zusammenhang bringen. Es besteht wenig Grund, daran zu zweifeln, daß diese Schlüsse auch im allgemeinen Fall Gültigkeit behalten.

Wir betrachten ein Teilchen, das sich in einer Dimension bewegt und eine potentielle Energie V hat, die überall unendlich ist mit Ausnahme eines Bereiches, der aus zwei „Mulden" besteht, jeder von der Breite 1, in welchen $V = 0$, und die getrennt sind durch eine Schwelle von der Breite L, wo $V = V_0$ ist. Nach der klassischen Theorie könnte sich ein Teilchen in der linken Mulde mit der Energie $W = < V_0$ aufhalten und könnte dann niemals auf die Schwelle, noch in die andere Mulde, gelangen. Die Eigenlösungen der Schrödinger-Gleichung für diesen Fall

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W - V)\psi = 0$$

kann man schreiben:

$$u_n(x, W_n) = \gamma_n \sin a_n x \qquad \text{in der linken Mulde}$$

$$= \gamma_n'' e^{-b_n(x-l)} + \gamma_n''' e^{-b_n(l+L-x)} \qquad \text{in der Schwelle}$$

$$= \gamma_n' \sin a_n (2l + L - x) \qquad \text{in der rechten Mulde,}$$

wobei:

$$a_n = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mV_n} \; ; \; b_n = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2m(V_0 - W_n)}$$

$$b_n \operatorname{tau} a_n l = -a_n \frac{l \pm e^{-b_n L}}{l \mp e^{-b_n L}}$$

$$\gamma_n'' = \gamma_n \sin a_n \frac{l}{l \pm e^{-b_n L}}$$

$$\gamma_n''' = \pm \gamma_n'', \gamma' = \pm \gamma_n .$$

Das Plus- und Minuszeichen erscheint abwechselnd für wachsendes W_n; γ_n ist bestimmt durch

$$\int u_n^2 dx = 1$$

und ist von der Größenordnung $\frac{1}{\sqrt{l}}$. Für $W_n > V_0$ sind die e-Potenzen durch sin und cos zu ersetzen.

Die Koeffizienten in der Reihe

$$\psi = \sum_n c_n u_n (x, W_n) e^{\frac{2\pi i}{h} W_n t}$$

können jetzt leicht so bestimmt werden, daß zu Beginn ($t = 0$) überall $\psi = 0$ ist außer in der linken Mulde. Man kann z. B. schreiben:

$$c_n \int_0^l \psi_0 u_n dx = \int_0^l (1/\sqrt{l}) u_n dx = \gamma_n (1 \cos a_n l)/an\sqrt{l}.$$

Diese Reihen können jedoch nicht abbrechen, da eine endliche Zahl ihrer Summanden in keinem Bereich der x-Achse bis zum Werte Null herabsinken kann. Daher werden alle Werte von W_n auftreten, wie schon oben angegeben wurde. Die mittlere Wahrscheinlichkeit, die Partikel in einem Bereich von x zu finden, etwa $x_1 < x < x_2$, ist dann

$$\frac{1}{t}\int_{x_1}^{x_2}\int \psi\psi^* dt\, dx = \sum_n c_n^2 \int_{x_1}^{x_2} u_n^2 dx .$$

Aus der Symmetrie der Funktionen folgt, daß diese Wahrscheinlichkeit sowohl für die rechte Mulde ($x_1 = 1 + L$, $x_2 = 21 + L$) und für die linke ($x_1 = 0$, $x_2 = 1$) denselben Wert hat, so daß die Wahrscheinlichkeit, die Partikel in einer der beiden Mulden aufzufinden, für beide gleich groß ist, ganz unabhängig von der Höhe der Schwelle. In diesem Umstand sehen wir den wirklichen Unterschied von der klassischen Theorie; beide Mulden sind gleichberechtigt, wie klein auch die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Energie sei, die ausreicht, um die Schwelle zu übersteigen.

Vollständigkeitshalber mag noch erwähnt werden, daß mit $L \to \infty$ die W_n paarweise gleich werden, wobei jeweils die zu je einem Paare gehörigen Eigenfunktionen symmetrisch bzw. antisymmetrisch sind; in der Reihe für ψ heben sich jeweils die Funktionen der einzelnen Paare in der anderen Mulde zu Beginn beinahe auf, und, da ihre Frequenzen beinahe gleich sind, verschwindet dieses sich gegenseitige Aufheben nur sehr langsam. Sind daher die Mulden weiter voneinander entfernt, so vergeht eine geraume Zeit, bevor die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in der anderen Mulde aufzufinden, einen merklichen Wert annimmt.

Eine geringe Wahrscheinlichkeit, das Teilchen

Digitized by Google

auf der Schwelle zu finden, wo man in der klassischen Theorie seine potentielle Energie mit V_0 bezeichnet hätte, besteht natürlich immer; dies ist sogar gültig, wenn seine Energie genau zu $W_n < V_0$ (d. h. $\psi = u_n$) festgesetzt ist. Wie ersichtlich, haben wir es hier nur mit einem anderen Fall der Nichtvertauschbarkeit von Energie und Ort zu tun; die Funktion V, die für die beobachteten Werte der Koordinaten errechnet wurde, verdient eigentlich nicht den Namen Energie — um einen Wert der potentiellen Energie zu bekommen, müssen wir die Beobachtung so anordnen, daß wir diese Größe unter Verzicht auf eine gleichzeitige Ortsbestimmung messen.

Die diskutierten Eigenschaften mechanischer Systeme scheinen nur für die interessante Theorie des radioaktiven Zerfalls, die kürzlich von Gamow (Zeitschr. f. Phys. **52**, 496, 1929), Gurney und Condon und G. P. Thomson (Phil. Mag. **7**, 405, 1929) entwickelt wurde, von Bedeutung zu sein. In diesen Theorien nimmt man an, daß der Kernzustand teilweise durch ein α-Teilchen, welches sich innerhalb einer Potentialschwelle befindet, beschrieben werden kann. Die Tatsache, daß das α-Teilchen anfänglich sicher innerhalb des Kernes sich befindet, später aber außerhalb desselben auftreten kann, bedeutet, daß die Kernenergie nicht bestimmt ist; jedenfalls kann der Zerfallsprozeß nicht aus einem Sprung von einem scharfen Quantenzustand in einen anderen ebensolchen bestehen, denn in dem neuen Zustand haben wir ein bewegtes Teilchen als Bestandteil des Systems, während in einem bestimmten Quantenzustand eines Systems gemäß den gewöhnlichen angewandten Prinzipien nur eine statistische Wahrscheinlichkeitsfunktion $\psi\psi^*$ und keine Anzeichen irgendwelcher Bewegung (Energie und Bewegung sind nach der Unbestimmtheitsrelation nicht gleichzeitig angebbar) vorhanden sind. Thomson schlägt eine Unbestimmtheit in der Energie des Kernes vor, um so das kontinuierliche β-Strahlenspektrum zu erklären.

Es ist daher wahrscheinlich, daß ein radioaktiver Kern nicht einfach durch eine Eigenfunktion, sondern durch eine allgemeinere Lösung der Wellengleichung beschrieben wird. Ist der Kern in der Lage, ein α-Teilchen zu emittieren, so breitet sich dieses Wellenpaket kontinuierlich bis ins Unendliche im Raume der α-Partikel aus; im Falle eines Atomes, wie z. B. Uran, geht dieser Prozeß so langsam vor sich, daß er ganze geologische Perioden beansprucht. Die Anwendung des Erhaltungssatzes im Raume der Partikel liefert die bekannte Gleichung

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d}{dt}\int \psi\psi^* = -\frac{h}{4\pi i}\int (\psi^* \nabla\psi - \psi\nabla\psi^*)_n dS,$$

wo die Oberfläche S den Kern umschließt. — $\frac{dP}{dt}$ stellt natürlich die Wahrscheinlichkeit pro sec dafür dar, daß das α-Teilchen im Innern von S verschwindet und außerhalb desselben auftritt. Die Gleichung ist somit einfach Gamows Formel für die Wahrscheinlichkeit des radioaktiven Zerfalls. In Übereinstimmung mit der hier vorgeschlagenen Ansicht und im Gegensatz zu Gamows offenbarer Meinung (vgl. auch Kudar, Zeitschr. f. Phys. 52) scheint die Formel hier aus bekannten Quantenprinzipien, ohne zusätzliche Postulate, zu folgen.

Eine andere Möglichkeit wäre die, daß der zerfallende Kern einen Übergang zwischen zwei mehr oder weniger unbestimmten Niveaus des kontinuierlichen Spektrums ausführt. Die Theorie solcher Übergänge ist jedoch noch sehr unvollständig, soweit es sich um die Bewegung von Partikeln handelt.

(Eingegangen 5. Juli 1929.)

Diamagnetismus und Wellenmechanik.

Von Francis Bitter.

Einleitung.

Ein inhomogenes Magnetfeld übt auf jeden Körper eine Kraft aus, deren Größe und Richtung von der Beschaffenheit der Materie abhängt. Wird der Körper in das Feld hineingezogen, so heißt er ferro- oder paramagnetisch; wird er dagegen von dem Feld abgestoßen, so wird er diamagnetisch genannt. Die Kraft wirkt auf die Bestandteile des Körpers — Atome, Moleküle, teilweise auch auf freie Elektronen. Da freie magnetische Ladungen nicht vorkommen, wirkt die Kraft auf magnetische Dipole, deren Stärke durch ein magnetisches Moment (Ladung mal Entfernung) gemessen wird. Als Folge des elektrischen Baus der Materie findet man, daß in jedem Körper, wenn er in ein magnetisches Feld gebracht wird, ein magnetisches Moment erzeugt wird, in derselben Weise wie ein Strom in einem geschlossenem Leiter. Die Orientierung des Moments ist dem Felde entgegengesetzt; die potentielle Energie nimmt mit der Feldstärke zu, die mechanische Kraft des Feldes wirkt abstoßend, und die Wirkung ist diamagnetisch. Eine solche Kraft wirkt auf jeden Körper. Hat ein Atom aber ein magnetisches Moment schon vor Erzeugung des Magnetfeldes, ein sogenanntes permanentes Moment, so superponiert sich eine

Digitized by Google

zweite Kraft auf die obenerwähnte, deren Größe von der Orientierung dieses Moments in dem Felde abhängt. In einem Aggregat von Atomen bewirkt das Feld eine statistische Orientierung, so daß das resultierende Moment in die Feldrichtung fällt (oder mindestens eine Komponente in dieser Richtung hat). Die Energie nimmt mit der Feldstärke ab, die Kraft zieht den Körper in das Magnetfeld, und die Wirkung ist para- oder ferromagnetisch. In den meisten Fällen wo ein permanentes Moment der Atome vorhanden ist, überwiegt der Paramagnetismus weit den unterliegenden Diamagnetismus, und dieser kann daher vernachlässigt werden.

Wir wollen uns in dem Folgenden mit der universalen Eigenschaft der Materie, dem Diamagnetismus, beschäftigen, und untersuchen, was die Wellenmechanik über denselben aussagt.

Ableitung der Formeln.

Zur Ableitung der diamagnetischen Eigenschaften der Materie gehen wir von einem Molekülmodell aus von dem wir verlangen, daß es die Beschaffenheit des Moleküls in allen möglichen Zuständen darstellt — also, Grundzustand, angeregte Zustände, und ionisierte Zustände. Die Aufgabe besteht darin, sein magnetisches Moment im Magnetfelde, besonders im Grundzustand, zu berechnen. Weiterhin benötigt man Annahmen über die gegenseitigen Wirkungen der Moleküle um zu den Eigenschaften der Materie zu kommen. Wir behandeln vorläufig Moleküle ohne permanentes Moment.

Die Schrödingersche Gleichung für s-Teilchen, deren Masse und Ladung mit m_j, e_j, bezeichnet sind, lautet

$$\sum_{j=1}^{s} \frac{1}{m_j} \nabla_j^2 \psi + \frac{8\pi^2}{h^2}(W - V)\psi = i \frac{4\pi e_j}{h m_j c} \mathfrak{A}_j \cdot \nabla_j \psi + \frac{8\pi^2 e_j^2}{m_j h^2 c^2} \mathfrak{A}_j^2 \psi , \tag{1}$$

wo die Lage des Teilchens m_j, e_j, durch die Koordinaten x_j, y_j, z_j gegeben ist:

$$\triangle_j^2 \equiv \frac{\hat{c}^2}{\hat{c} x_j^2} + \frac{\hat{c}^2}{\hat{c} y_j^2} + \frac{\hat{c}^2}{\hat{c} z_j^2} ,$$

$$\triangle_j \equiv \frac{\hat{c}}{\hat{c} x_j} \mathfrak{i} + \frac{\hat{c}}{\hat{c} y_j} \mathfrak{j} + \frac{\hat{c}}{\hat{c} z_j} \mathfrak{k} ;$$

$\mathfrak{i}$, $\mathfrak{j}$, $\mathfrak{k}$ sind Einheitsvektoren in den Richtungen der x, y, z Achsen. $\mathfrak{A}_j$ ist das Vektorpotential des Magnetfeldes im Punkte x_j, y_j, z_j. Für ein homogenes Feld ist $\mathfrak{A}_j = \frac{1}{2} \mathfrak{H} \times \mathfrak{r}$. i, h, c haben die gewöhnlichen Bedeutungen: $\sqrt{-1}$, Planck'sches Wirkungsquantum und Lichtgeschwindigkeit. V ist die potentielle Energie. Wir wollen in erster Näherung die magnetische Wirkung der Kerne wegen ihrer relativ großen Masse vernachlässigen. Später werden wir diesen Punkt weiter diskutieren. Die Kerne sind also in ihren Gleichgewichtslagen im Grundzustand im Raume festgehalten, und $e_j = e$, $m_j = m$, gleich Ladung und Masse der Elektronen. Unser Ausgangspunkt ist die Lösung der obigen Gleichung mit $H = 0$, und infolgedessen mit der rechten Seite gleich Null. Wir kennen also alle Eigenwerte $W_0(n)$ für die die Gleichung Lösungen hat, die überall eindeutig und stetig sind, sowie auch die zugehörigen Eigenfunktionen $\psi_0(n)$. n bedeutet die Gesamtheit der Quantenzahlen, die einen Eigenwert der Gleichung und einen Zustand des Moleküls festsetzen. Ferner brauchen wir den Ausdruck für den Strom, der in die Theorie eingeht als Folge der Unvernichtbarkeit der elektrischen Ladung.

$$\mathfrak{s} = \sum_{j=1}^{s} \frac{e h}{4\pi m i} (\bar{\psi} \nabla_j \psi - \psi \nabla_j \bar{\psi}) - \frac{e}{m c} \mathfrak{A}_j \psi \bar{\psi} . \tag{2}$$

Daraus folgt nach der klassischen elektromagnetischen Theorie für das magnetische Moment $\mathfrak{m}$.

$$\mathfrak{m} = \frac{1}{2c} \int \sum_j \mathfrak{r}_j \times \mathfrak{s}_j \, d\tau_j \tag{3}$$

wo $d\tau_j$ das Volumenelement $dx_j\, dy_j\, dz_j$ bedeutet, und die Integration sich über den ganzen unendlichen Raum erstreckt.

Zur Berechnung des Moments (3) suchen wir Lösungen von (1) in der Form

$$\psi(n) = \psi_0(n) + H\psi_1(n) + H^2\psi_2(n) \tag{4}$$

$$W(n) = W_0(n) + HW_1(n) + H^2 W_2(n) . \tag{5}$$

Da $\mathfrak{m}$ empirisch immer proportional mit der ersten und nicht etwa der zweiten Potenz der Feldstärke ist, vernachlässigen wir das letzte Glied in der Entwickelung (4). Die Energie ist durch den Ausdruck $\mathfrak{m} \cdot \mathfrak{H}$ gegeben, und im diamagnetischen Falle ist $\mathfrak{m}$ selbst proportional H, und daher W_1 in (5) gleich Null. Wir wenden die gewöhnliche Störungstheorie an, indem wir die zu findende Eigenfunktion sowie das Störungsglied nach den Eigenfunktionen des ungestörten Problems entwickeln. Diese Entwickelung besteht im allgemeinen aus einer Summe und einem Integral, das dem kontinuierlichem Spektrum entspricht. Wir schreiben jedoch nur die Summe an, da das Integral als Summe mit unendlich kleinem Intervall angesehen werden

Digitized by Google

kann.

$$\psi(n) = \sum_l A_l^n \psi_0(l) \qquad \psi_1(n) = \sum_{l \neq n} A_l^n \psi_0(l) \tag{6}$$

$$i\beta \sum_{j=1}^{s} \mathfrak{r}_j \times \triangle_j \psi_0(n) = \sum_l \mathfrak{M}_l^n \psi_0(l) \tag{7}$$

$$\mathfrak{M}_l^n = i \int \sum_{j=1}^{s} \beta \psi_0(l) \mathfrak{r}_j \times \nabla_j \psi_0(n) \, d\tau;$$

$$\beta = \frac{eh}{4\pi mc}.$$

$\mathfrak{M}_l^n$ ist also das magnetische Moment, das mit dem Quantensprung n, l verbunden ist. Das rechte Glied der Gleichung (1) kann, unter Vernachlässigung des zweiten Gliedes mit H^2 geschrieben werden

$$\sum_{j=1}^{s} i \frac{4\pi e}{hmc} \mathfrak{A}_j \cdot \nabla_j \psi_0$$

$$= \sum_{j=1}^{s} i \frac{8\pi^2}{h^2} \frac{eh}{4\pi mc} \mathfrak{H} \times \mathfrak{r}_j \cdot \nabla_j \psi_0 \tag{8}$$

$$= \sum_{j=1}^{s} \frac{8\pi^2}{h^2} \beta \mathfrak{H} \cdot \mathfrak{r}_j \times \nabla_j \psi_0,$$

also gleich

$$\frac{8\pi^2}{h^2} \sum_l \mathfrak{H} \cdot \mathfrak{M}_l^n \psi_0(l).$$

Nun setzen wir die Entwickelungen (6) und (8) in (1) ein, und finden, durch Vergleich der Koeffizienten gleicher Funktionen, unter Vernachlässigung aller Terme mit H^2, und bei Berücksichtigung der Gleichung

$$\sum_{j=1}^{s} \frac{1}{m_j} \nabla_j^2 \psi_0(n) = -\frac{8\pi^2}{h^2} (W_0(n) - V) \psi_0(n)$$

$$A_l^n = \frac{\mathfrak{H}_0 \cdot \mathfrak{M}_l^n}{W_0(n) - W_0(l)}. \tag{9}$$

$\mathfrak{H}_0$ bedeutet den Vektor in Richtung von $\mathfrak{H}$ mit der Absolutgröße Eins. Der Ausdruck für $\psi_1(n)$ ist jetzt nach (6) gefunden. Wir setzen ihn in (3) ein, und finden schließlich für $\mathfrak{m}$

$$\mathfrak{m}(n) = 2 \sum_{l \neq n} \frac{\mathfrak{H} \cdot \mathfrak{M}_l^n \mathfrak{M}_l^n}{W_0(l) - W_0(n)}$$

$$- \sum_{j=1}^{s} \frac{e^2}{4mc^2} \int \mathfrak{r}_j \times \mathfrak{H} \times \mathfrak{r}_j \psi_0(n) \psi_0(n) \, d\tau_j. \tag{10}$$

Diesen Ausdruck wollen wir weiter umschreiben und diskutieren. Der Bequemlichkeit halber schreiben wir ihn in die Form eines Vektoroperators $\Phi(n)$, und lassen den Index n weg; wir betrachten also nur den Grundzustand n.

$$\mathfrak{m} = \Phi \cdot \mathfrak{H} \tag{11}$$

wo Φ folgende Bedeutung hat,

$$\begin{aligned} \Phi = {} & \mu_{11} \mathfrak{i}\mathfrak{i} + \mu_{12} \mathfrak{i}\mathfrak{j} + \mu_{13} \mathfrak{i}\mathfrak{k} \\ & + \mu_{21} \mathfrak{j}\mathfrak{i} + \mu_{22} \mathfrak{j}\mathfrak{j} + \mu_{23} \mathfrak{j}\mathfrak{k} \\ & + \mu_{31} \mathfrak{k}\mathfrak{i} + \mu_{32} \mathfrak{k}\mathfrak{j} + \mu_{33} \mathfrak{k}\mathfrak{k}. \end{aligned} \tag{12}$$

Das Produkt dieses Operators mit einem beliebigen Vektor $\mathfrak{a}$ ist so definiert, daß

$$\begin{aligned} \Phi \cdot \mathfrak{a} = {} & \mu_{11} \mathfrak{i}\mathfrak{i} \cdot \mathfrak{a} + \mu_{12} \mathfrak{i}\mathfrak{j} \cdot \mathfrak{a} + \mu_{13} \mathfrak{i}\mathfrak{k} \cdot \mathfrak{a} \\ & + \mu_{21} \mathfrak{j}\mathfrak{i} \cdot \mathfrak{a} + \ldots + \ldots \\ & + \mu_{31} \mathfrak{k}\mathfrak{i} \cdot \mathfrak{a} + \ldots + \ldots \end{aligned}$$

Nun ist die Gleichung (10) identisch mit (11) wenn

$$\mu_{11} = 2 \sum_l \frac{(M_{l_x}^n)^2}{W_0(l) - W_0(n)}$$

$$- \sum_{j=1}^{s} \frac{e^2}{4mc^2} \int (z_j^2 + y_j^2) \psi_0^2 \, d\tau_j. \tag{13}$$

μ_{22} und μ_{33} bekommt man aus diesem Ausdruck durch zyklische Vertauschung der Koordinaten.

$$\mu_{12} = \mu_{21} = 2 \sum_{l \neq n} \frac{M_{l_x}^n M_{l_y}^n}{W_0(l) - W_0(n)}$$

$$+ \sum_{j=1}^{s} \frac{e^2}{4mc^2} \int x_j y_j \psi_0^2 \, d\tau_j. \tag{14}$$

Ebenfalls wird $\mu_{23} = \mu_{32}$, und $\mu_{13} = \mu_{31}$, was auch aus der oben erwähnten Substitution folgt. $M_{l_x}^n$ bedeutet die x-Komponente des Vektors $\mathfrak{M}_l^n$. Die physikalische Bedeutung der Ausdrücke (13) und (14) diskutieren wir weiter unten. Unabhängig davon gilt (10) für einen beliebigen festen Körper, der ja als großes Molekül mit festgehaltenen Kernen angesehen werden kann. Messungen der μ_{12} usw. an Kristallen können nur dann den einzelnen Molekülen zugeschrieben werden, falls diese als isolierte Individuen fungieren, wie es zum Beispiel für die Ionen in einem Ionengitter angenähert der Fall ist. Sobald sich aber die Moleküle gegenseitig stören (z. B. durch Austausch der Elektronen der verschiedenen Moleküle) kann man von isolierten Individuen nicht mehr sprechen, und man muß den Kristall als Ganzes betrachten. Im isolierten Zustand aber, wie z. B. in Lösungen oder im Dampfzustand, sind die Kerne nicht mehr festgehalten, sondern frei beweglich. Um also Messungen im festen Zustand mit anderen im flüssigen oder gasförmigen Zustand zu vergleichen, brauchen wir den Ausdruck für das induzierte Moment mit freien Kernen als Funktion der μ_{12} usw. Dazu

Digitized by Google

machen wir vorläufig die Annahme, daß alle Orientierungen des Moleküls im Raume gleich wahrscheinlich sind. Weiter unten ist der Zusammenhang zwischen dieser Annahme und der Richtungsquantelung der Rotation im Magnetfeld klargestellt. Die Mitteilung über alle Orientierungen des Moleküls im Magnetfeld ergibt dann ein Moment $\bar{\mu}$ in Richtung dieses Feldes

$$\bar{\mu} = \frac{1}{3}(\mu_{11} + \mu_{22} + \mu_{33})H, \qquad (15)$$

oder unter Berücksichtigung von (13) und (14)

$$\bar{\mu} = H\left\{\frac{2}{3}\sum_{l \neq n}\frac{|M_l^n|^2}{W_0(l) - W_0(n)} - \frac{e^2}{6mc^2}\sum_{j=1}^{s}\int r_j^2 \psi_0^2 d\tau_j\right\}.$$

Daraus folgt für die Suszeptibilität

$$\chi = \frac{N\bar{\mu}}{H};$$

wo N die Zahl der in Betracht kommenden Moleküle ist

$$\chi = \frac{1}{3}(\mu_{11} + \mu_{22} + \mu_{33})N = \frac{2N}{3}\sum_{l \neq n}\frac{|M_l^n|^2}{W_0(l) - W_0(n)} - \frac{e^2}{6mc^2}\sum_{j=1}^{s}\overline{r^2}. \qquad (16)$$

Dieser Ausdruck ist identisch mit dem, den van Vleck[1]) aus Heisenbergs Quantenmechanik abgeleitet hat. Wie er dort betont, ist das zweite Glied dasselbe, das man mit klassischen Mitteln ableitet, und kommt hier, weil das erste Glied positiv ist, bloß als obere Grenze für den Diamagnetismus vor. Dazu ist das erste Glied zu addieren das nur dann, aber immer dann verschwindet wenn das Molekül Kugelsymmetrie besitzt, also ein Atom ist. Diese Formel soll nach van Vleck für alle Moleküle unter Vernachlässigung der Glieder mit H^2 gelten. Wir wollen jedoch am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls untersuchen, wie diese Gültigkeit (Annahme gleichförmiger Orientierungsverteilung) zustande kommt. Dazu vernachlässigen wir jetzt die Elektronen, und behandeln das Problem zweier Massenpunkte mit konstanter gegenseitiger Entfernung.

Wir denken uns also die Elektronenwolke auf zwei Punkte kondensiert, deren Massen und Ladungen gleich M_1, M_2, ε_1, ε_2 sind. Die Lage des Systems ist dann durch Angabe zweier Winkel Θ und φ bestimmt. Diese sollen polare Koordinaten seien, mit $\Theta = 0$ in Richtung des äußeren Feldes. Der Koordinatenursprung sei im Schwerpunkt des Systems. Die Gleichung (1) lautet jetzt

$$\nabla_{\Theta}^2 S + \frac{8\pi^2 B}{h^2}(W - V)S = i\frac{8\pi^2 B}{h^2}(\beta_1 + \beta_2)\frac{\partial S}{\partial \varphi}H \qquad (17)$$

$$\nabla_{\Theta}^2 \equiv \frac{1}{\sin\Theta}\frac{\partial}{\partial\Theta}\sin\Theta\frac{\partial}{\partial\Theta} + \frac{1}{\sin^2\Theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

$$\frac{1}{B} = \frac{1}{M_1 R_1^2} + \frac{1}{M_2 R_2^2} \qquad \beta_1 = \frac{\varepsilon_1 h}{4\pi M_1 c}$$

$$\beta_2 = \frac{\varepsilon_2 h}{4\pi M_2 c}.$$

R_1 und R_2 sind die Entfernungen der beiden Kerne vom Schwerpunkt. β hat die Dimensionen eines magnetischen Moments. Die potentielle Energie V ist die eines diamagnetischen Moleküls, $\mathfrak{m}\cdot\mathfrak{H}$. Wegen der Symmetrie können wir in unserem Falle schreiben:

$$V = \mathfrak{m}\cdot\mathfrak{H} = H^2(\mu_1\cos^2\Theta + \mu_2\sin^2\Theta) = \mu_2(1 + \delta\cos^2\Theta)H^2 \qquad \delta = 1 - \frac{\mu_1}{\mu_2}. \qquad (18)$$

$\mu_1 H$ ist das induzierte Moment für den Fall, daß die Kernverbindungslinie in Richtung des Magnetfeldes fällt ($\Theta = 0$). $\mu_2 H$ ist das induzierte Moment für $\Theta = \frac{\pi}{2}$.

Die Lösungen der Gleichungen (17) findet man leicht. Für $H = 0$ lauten sie

$$S = e^{im\varphi}P_l^m(\cos\Theta) \qquad 0 \leq l \leq \infty \qquad (19)$$

$$W = \frac{h^2}{8\pi^2 B}l(l+1) \qquad -l \leq m \leq +l. \qquad (20)$$

Hier ist l eine Quantenzahl, die die gesamte Energie der Bewegung mißt. m, wie oft gezeigt worden ist, mißt die Komponente des Drehmoments in der Richtung $\Theta = 0$. $P_l^m(\cos\Theta)$ sind Kugelfunktionen multipliziert mit einem konstantem Faktor derart, daß

$$\int S\bar{S}d\tau = 1$$

$\bar{S}$ bedeutet, daß i durch $-i$ ersetzt ist. $S(l, m)$ $S(l, m)$ ist eine Funktion der Koordinaten die die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß die Achse des Moleküls im Zustande l, m in der Richtung Θ, φ liegt. Da in einem bestimmten energetischem Zustande l alle zugehörige m, $-l \leq m \leq +l$ gleichwahrscheinlich sind, bekommt man schließlich

$$\sum_{m=-l}^{+l} S(l, m)\bar{S}(l, m)$$

als Orientierungsverteilung. Es ist aber eine wohlbekannte Eigenschaft der Funktionen $S(l, m)$

1) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **29**, 727, 1927; **31**, 587, 1928.

Digitized by Google

(19), daß diese Summe von Θ und φ unabhängig ist. Alle Orientierungen sind also ohne Feld gleichwahrscheinlich.

Die Störungsrechnung liefert dann für die Eigenwerte von (17)

$$W(m,l) = \frac{h^2}{8\pi^2 B} l(l+1) + m(\beta_1+\beta_2)H + \mu_2 H^2\{1+\delta\tau(l,m)\}, \quad (21)$$

wo

$$\tau(l,m) = \sum_{l=l}^{l+1} \frac{l^2-m^2}{(2l+1)(2l-1)}.$$

Die Energie ist jetzt Funktion von m. Jeder für $H=0$ einfache Eigenwert wird unter Wirkung des Feldes in $2l+1$ Eigenwerte aufgespalten, entsprechend der $2l+1$ Werte, die m annehmen kann. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül eines Körpers bei der Temperatur T die Energie $W(l,m)$ hat, ist durch die Boltzmann-Maxwellsche Verteilung gegeben

$$e^{-\frac{W(l,m)}{kT}}.$$

Das Gesamtmoment eines Aggregates gleicher Moleküle ist

$$\mu = \frac{\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l}\mu(l,m)\,e^{-\frac{W(l,m)}{kT}}}{\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l}e^{-\frac{W(l,m)}{kT}}}, \quad (22)$$

wo

$$\mu(l,m) = m(\beta_1+\beta_2) + \mu_2 H(1+\delta\tau[l,m]).$$

Wir entwickeln nun die Exponentialfunktionen in (22) und schreiben für

$$\frac{h^2}{8\pi^2 B k T} = \frac{\Theta}{T},$$

wo

$$\Theta = \frac{h^2}{8\pi^2 B k},$$

die für das Verschwinden der Rotation charakteristische Temperatur ist.

Ferner, da

$$\sum_{m=-l}^{+l} m^2 = \frac{1}{3} l(l+1)(2l+1)$$

vereinfacht sich dieser Ausdruck leicht.

$$\mu = \frac{1}{3}\mu_1 H + \frac{2}{3}\mu_2 H + \frac{3}{1}\frac{(\beta_1+\beta_2)^2 H}{kT}\cdot\frac{\sum_{l=0}^{\infty} l(l+1)(2l+1)e^{-\frac{\Theta}{T}l(l+1)}}{\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)e^{-\frac{\Theta}{T}l(l+1)}}.$$

Statt der Summen im letzten Glied schreiben wir in erster Näherung Integrale

$$\frac{\sum_{l=0}^{\infty} l(l+1)(2l+1)e^{-\frac{\Theta}{T}l(l+1)}}{\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)e^{-\frac{\Theta}{T}l(l+1)}} = \frac{\int_0^{\infty} x(x+1)\,e^{-\frac{\Theta}{T}x(x+1)}\,d\{x(x+1)\}}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{\Theta}{T}x(x+1)}\,d\{x(x+1)\}} = \frac{\Theta}{T}$$

und bekommen schließlich für die Suszeptibilität

$$\chi = \left(\frac{1}{3}\mu_1 + \frac{2}{3}\mu_2\right)N + \frac{N(\beta_1+\beta_2)^2}{3k\Theta}. \quad (23)$$

Das erste Glied ist genau (16), also der Diamagnetismus der Elektronen. Die Beweglichkeit der Kerne hat also keinen Einfluß auf die Suszeptibilität im Sinne einer Orientierung, aber dies nur solange man nicht zu beliebig großen Feldstärken übergeht. Für sehr hohe Feldstärken würde tatsächlich eine diamagnetische Orientierung stattfinden, und damit auch eine Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke und von der Temperatur. Der Übergang von kleinen zu großen Feldstärken ist durch die Beziehung $\frac{\chi_{at}H^2}{N} \sim kT$ gegeben. Nehmen wir $\chi_{at} = 10^{-5}$, dann liefert dieses $H \sim 10^6\sqrt{T}$. Es wären also bei 10^0 Abs. etwa 10^7 Gauß notwendig, was praktisch nicht in Frage kommt.

Das letzte Glied von (23) kommt nur bei polaren Molekülen vor (weil sonst ε_1 und ε_2, und daher β_1 und β_2 verschwinden). Um die Größenordnung abzuschätzen nehmen wir $\varepsilon_1 = -\varepsilon_2 = 4{,}7\cdot 10^{-10}$, $M_1 = 10^3 m$, $M_2 = 10^4 m$, also

$$\chi = \frac{N\,10^{-6}\left(\beta - \frac{\beta}{10}\right)^2}{k\Theta}$$

und da $\beta \sim 10^{-20} = \frac{eh}{4\pi mc}$, wird $\chi = \frac{10^{-7}}{\Theta}$; also bei $\Theta = 10^0$ Abs. ist der Paramagnetismus eines rotierenden Dipols 100 bis 1000 mal so klein wie der Diamagnetismus der Elektronen, und kann daher immer außer Betracht gelassen werden.

Zusammenfassung der wellenmechanischen Ergebnisse.

Es seien schließlich die Resultate der vorgehenden Rechnungen kurz zusammengestellt. Aus der Lösung der Schrödingerschen Gleichung für ein ungestörtes Molekül mit festgehaltenen Kernen wird ein Ausdruck abgeleitet

Digitized by Google

für das induzierte Moment im Magnetfeld (10) bis (14). Daraus erhält man unter Annahme einer gleichförmigen Orientierungsverteilung der Molekülachsen im flüssigen oder gasförmigen Zustand einen Ausdruck für die Suszeptibilität (16) der wegen der Äquivalenz von Wellenmechanik und Quantenmechanik mit der van Vleckschen Formel identisch ist. Ein Vergleich der in (11) und (14) vorkommenden Konstanten ermöglicht es Schlüsse zu ziehen, inwiefern Moleküle noch als Individuen im festen Zustand gedacht werden können. Die Suszeptibilität (16) enthält erstens ein negatives Glied, das mit der klassischen Formel identisch ist; und zweitens ein positives Glied, das nur bei mehratomigen Molekülen in Betracht kommt. Unsere Kenntnis des ungestörten Moleküls genügt nicht, um eine theoretische Auswertung dieses Gliedes zu vollziehen. Der Einfluß der Bewegung der Kerne auf die Suszeptibilität wird am Beispiel des zweiatomigen Moleküls erläutert, und es stellt sich heraus, daß eine diamagnetische Orientierung tatsächlich stattfindet, daß aber so große Felder dazu nötig sind um diesen Effekt bemerkbar zu machen. daß er praktisch nicht in Frage kommt. Schließlich stellt es sich heraus, daß das magnetische Moment eines rotierenden Dipols (Polares Molekül) zu klein ist, um Suszeptibilitätsmessungen zu beeinflussen.

Über das empirische Material.

Formel (16) läßt sich nur auf einen Fall anwenden — nämlich *He*, wo das erste Glied verschwindet, und das zweite sich aus der bekannten Ladungsverteilung im Grundzustand berechnen läßt. J. C. Slater[1]) findet als theoretischen Wert für die Suszeptibilität -1.853×10^{-6} während Messungen von Wills und Hector[2]) -1.88×10^{-6} ergeben. Der Unterschied beträgt also nur $1^1/_2$ Proz., was besser ist als man erwarten sollte, da erstens die Messungen kaum eine solche Genauigkeit haben, und zweitens, weil das ungestörte *He*-Problem nur angenähert gelöst ist. Das Wasserstoffmolekülproblem ist auch gelöst, aber nur im Grundzustand, und deshalb kann nur das zweite Glied in (16) berechnet werden. Wang[3]) findet für diese obere Grenze -4.71×10^{-6}, ein Wert der tatsächlich etwas größer ist als -3.94×10^{-6}, der ebenfalls von Wills und Hector gemessen wurde, wie man es nach (16) zu erwarten hat. Damit ist die vorläufige Leistung dieser Gleichung erschöpft. Es sei noch erwähnt, daß nach unserer heutigen Kenntnis der unpolaren Bindung, der Wert durch einen Platzwechsel der Bindungselektronen zustande kommt, also durch einen Vorgang der angenähert beschrieben werden kann durch die Vorstellung, daß Elektronen den Raum zwischen den gebundenen Atomen umkreisen. Messungen[1]) an einer Reihe von Kettenmolekülen *x-x-x-x-x* haben auch gezeigt, das die Suszeptibilität einer solchen Kette mit *n*-Atomen durch eine Formel der Form $n(A) + (n-1)B$ am besten wiedergegeben wird, wo die Periodizität *n* der Atome und auch die Periodizität $(n-1)$ der Bindungen vorkommt, gerade als ob Elektronenbahnen mit den Bindungen verbunden wären.

Zum Schluß seien noch einige Bemerkungen über den Diamagnetismus der Materie im festen und flüssigen Zustand gemacht. Unsere vorhergehenden mathematischen Betrachtungen sind nicht mehr anwendbar, weil wir die Beschaffenheit des festen Körpers im ungestörten Zustand nur sehr unvollständig kennen. Die Aufgabe besteht daher in erster Linie darin festzustellen, ob man aus den zu erwartenden Vorgängen die Beobachtungen qualitativ erklären kann, oder ob weitere unbekannte Vorgänge wesentlich in Betracht kommen. Dazu betrachten wir den Magnetismus im periodischen System. Dabei gehen wir nicht auf alle Einzelheiten ein. Es soll für jede Substanz ein mittlerer Wert genommen werden, und diese Werte wollen wir untereinander vergleichen. Nun wissen wir mit ziemlicher Sicherheit, daß die abgeschlossenen Edelgasschalen im Innern des Atoms auch im festen Zustande bestehen bleiben; ihre Elektronen wirken diamagnetisch. Pauling[2]) hat den Diamagnetismus der Edelgasschalen für alle Ionen berechnet. Qualitativ bedeutet das Resultat folgendes: von links nach rechts in der periodischen Tafel (z. B. in der Reihenfolge Na^+, Mg^{++} Al^{+++}, ...) nimmt der Diamagnetismus der Ionen ab; von oben nach unten (z. B. Li^+, Na^+, K^+, ...) nimmt er zu. Wir ziehen diesen von dem Inneren der Atome herrührenden Anteil von dem beobachteten Wert der Atomsuszeptibilität ab, und bekommen so Zahlen, die für die magnetische Wirkung der Außenelektronen maßgebend sind. Um diese Wirkung dieser Außenelektronen der verschiedenen Elemente besser miteinander zu vergleichen, dividieren wir diese Zahlen mit der Anzahl Elektronen die für sie verantwortlich sind, und bekommen so ein Maß für die mittlere magnetische Wirkung von jedem Außenelektron. Dabei ist zu betonen, das in einem Atom die verschiedenen Außenelektronen sicher magnetisch verschieden wirken. Ferner

1) J. C. Slater, Phys. Rev. **32**, 349, 1928.
2) A. P. Wills and L. G. Hector, Phys. Rev. **23**, 209, 1924.
3) S. C. Wang, Pro. Nat. Ac. Sci. **13**, 798, 1927.

1) F. Bitter, Phys. Rev. **38**, 389, 1929.
2) L. Pauling, Roy. Soc. Pro. **114**, 181, 1927.

Digitized by Google

muß daran erinnert werden, daß die Messungen nicht immer genügend genau sind, um sicher zu sein, daß sie einen gegenseitigen Vergleich bis auf kleinere Einzelheiten gestatten. Wir begnügen uns daher mit einem Vergleich im Großen. In den Figuren ist als Ordinate die oben beschriebene mittlere magnetische Wirkung eines Außenelektrons aufgetragen, und als Abszisse die Anzahl der Außenelektronen im Atom.

In der ersten Figur sind diejenigen Elemente aufgetragen, die in ihrer Kolonne im periodischen System links stehen. Mit Ausnahme von *Be* sind alle aufgetragenen Werte positiv — das heißt,

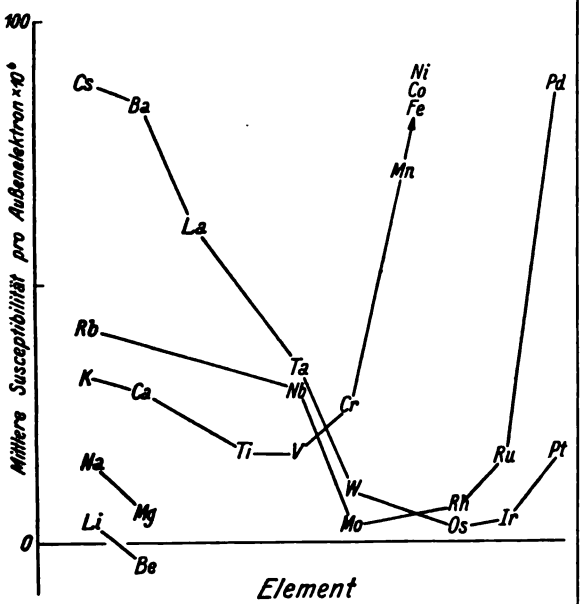


Fig. 1.

die Außenelektronen wirken überwiegend paramagnetisch. Den Paramagnetismus der Alkalimetalle hat Pauli[1]) auf das entartete Elektronengas im Metall zurückführen können. Er bekommt eine quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung. Bei Vermehrung der Zahl der Außenelektronen pro Atom nimmt die oben beschriebene Suszeptibilität ausnahmslos erst ab und dann zu. Die Abnahme könnte man dadurch erklären, daß erstens die Elektronen nicht mehr als frei angesehen werden können, und daher weniger stark zum Paramagnetismus des Elektronengases beitragen, und zweitens dadurch, daß sie im Atom gebunden, wegen ihres großen Wertes von $\overline{r^2}$ (siehe (16)) immer mehr diamagnetisch wirken. Ob die Zunahme, die sich rechts bemerkbar macht, gewissermaßen als Anfang der ferromagnetischen Erscheinungen zu erklären ist, ist noch nicht zu entscheiden. Die Berechnung

1) W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. **41**, 81, 1927.

der Energie der Elektronen, die in das Resonanzphänomen hineinspielen, sowie des Betrags halbgebundener Elektronen zum Diamagnetismus, läßt sich mit bekannten Mitteln nicht genügend genau durchführen um einen Vergleich mit den obigen Zahlen zu gestatten. Es sei daher bloß auf die Ähnlichkeit der drei Kurven in Fig. 1 aufmerksam gemacht. Fig. 2 zeigt die entsprechenden Werte für die Elemente, die rechts in ihrer Kolonne im periodischem System stehen, also diejenigen, bei denen die Außenschale vervollständigt wird. Hier finden wir links wieder den Paramagnetismus des Elektronengases, und ab-

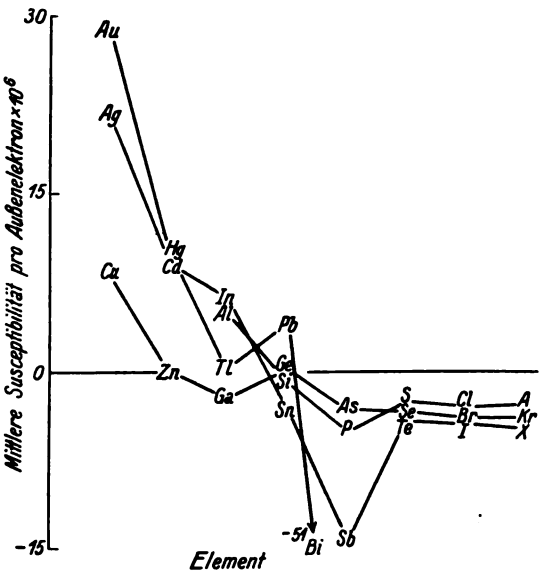


Fig. 2.

gesehen von *Sb* und *Bi*, ein ähnliches Absinken bis auf den Wert, der bei der Edelgaskonfiguration herrscht. Dieses Absinken wird wohl denselben Ursprung haben wie in Fig. 1. Hier kommt aber ein Anstieg der Suszeptibilität nicht vor. Der einzige große Effekt, der hier nicht in das Bild paßt, ist der starke Diamagnetismus bei *Bi*, und auch in geringerem Maße bei *Sb*. Dafür hat W. V. Houston folgende Erklärung vorgeschlagen. Die freien Elektronen im Kristall werden erst durch die Atome unregelmäßig gestreut. Wegen ihrer Wellenstruktur werden sie, ähnlich wie Röntgenstrahlen, auch regelmäßig an den Netzebenen reflektiert. Nun ist nichts darüber bekannt, was eine solche regelmäßige Reflexion zum Magnetismus beitragen würde. Außerdem ist es nicht klar, warum dieser Effekt gerade bei *Sb* und *Bi* auftreten soll, und nirgendwo anderes. Um festzustellen ob der Effekt bei *Sb* und *Bi* tatsächlich eine solche Ursache hat, ist eine genaue Untersuchung erforderlich, die hier

Digitized by Google

nicht unternommen wird. Dagegen kann man zwei Tatsachen zugunsten dieser Hypothese beibringen: erstens haben die Elemente in der *Bi*-Kolonne eine für sich eigentümliche Kristallstruktur, zweitens, da die regelmäßige Reflexion von einer Netzebene mit steigender Temperatur abnimmt, sollte der absolute Betrag der Suszeptibilität von *Bi* mit steigender Temperatur abnehmen, wie man es auch bei *Bi* beobachtet.

Ausblick.

Die wichtigsten zukünftigen Messungen an den Elementen werden wohl an *Bi* und *Sb*, wie auch an *Cr* und *Mn*, und an den *Pd* und *Pt*-Reihen sein, um festzustellen, welche Vorgänge es sind, die für die obenerwähnten Eigentümlichkeiten verantwortlich sind. Dazu sind auch nähere theoretische Untersuchungen erforderlich.

Außer der Temperaturabhängigkeit wäre noch der Einfluß der mechanischen Deformation sehr interessant. Um außerdem die kleineren Eigentümlichkeiten der periodischen Systems zu kennen und zu erklären, sind Messungen an allen Substanzen in möglichst reinem Zustande erforderlich. Besonders interessant wären Messungen an Gasen und Dämpfen unter extremen Verhältnissen — hohe und tiefe Temperaturen und sehr hohe Feldstärken. Dazu würde man freilich neue Methoden brauchen, aber dafür wären die Resultate besonders lehrreich, da die Theorie für isolierte Moleküle ziemlich ausgebildet ist, und einen näheren Vergleich mit der Erfahrung gestatten.

Norman Bridge Laboratory Pasadena.
15. April 1929.

(Eingegangen 16. Juni 1929.)

Eine eigentümliche Gesetzmäßigkeit der Molekularpolarisation einiger reiner Dipolsubstanzen.

Von P. Groß.

Man hat die Feststellung gemacht, daß sich die Gültigkeit und Anwendbarkeit der Lorentz-Lorenzschen Gleichung $P_E = \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d}$, in welcher P_E die Molekularrefraktion, n den Brechungsindex, M das Molekulargewicht und d die Dichte bedeuten, über weite Temperaturbereiche erstreckt, und daß sie unabhängig ist von der Zustandsänderung der Substanz. Die entsprechende Gleichung von Clausius-Mosotti, $P_m = \frac{E-1}{E+2}\frac{M}{d}$, die das Molekulargewicht und die Dichte mit der Dielektrizitätskonstante E und der Molekularpolarisation P_m verbindet, erwies sich nur für eine begrenzte Zahl von Flüssigkeiten und für kleine Temperaturunterschiede als anwendbar[1]).

Debye erklärte dieses Versagen und zeigte, daß es von der Existenz von Molekeln, die ein permanentes Dipolmoment besitzen, herrührt. Die Debyesche Theorie bietet die Möglichkeit, das Dipolmoment eines Molekels aus Messungen der Dielektrizitätskonstante von verdünnten Lösungen der Substanz in unpolaren Flüssigkeiten, wie z. B. Benzol, zu errechnen. Unter solchen Umständen ist das Molekül frei und unbeeinflußt von den polaren Molekeln derselben Art, da die Verdünnung genügende Sicherheit für die vollkommene Trennung der polaren Molekeln voneinander liefert.

Im Innern der reinen polaren Flüssigkeit selbst existieren ganz verschiedene Zustände; in diesem Falle liegen die Molekeln eng aneinander, und es treten Kräfte auf, die durch die gegenseitige Einwirkung der Molekeln hervorgerufen werden. In diesem Falle einer reinen Flüssigkeit versagt das Clausius-Mosottische Gesetz.

Von diesen Tatsachen ausgehend sind die Regelmäßigkeiten in den Molekularpolarisationswerten P_m von organischen Halogenverbindungen, die in der Tabelle aufgeführt sind, durch ihren anomalen Charakter von Interesse. In der Tabelle geben die aufeinanderfolgenden Kolonnen den Namen der Substanz, die Dielektrizitätskonstante E, die Dichte d, das Molekulargewicht M, die Molekularpolarisation P_m, die aus der Clausius-Mosottischen Gleichung gewonnen wurde, die Molekularrefraktion für die *Na D*-Linie (angenähert die Elektronenpolarisation für Wellen unendlich hoher Frequenz) und das Dipolmoment μ für die Fälle, die bis heute gemessen worden sind. Die Daten stammen aus den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth, 5. Ausgabe, und aus den Tables Annuelles, Band I—IV. Die Dielektrizitätskonstanten und Dichten gelten, wenn nicht anders angegeben, für eine Temperatur von 20° C. Einige sind allerdings bis zu 17° C abwärts, andere bis zu 22° C aufwärts gemessen worden. Da die Dielektrizitätskonstanten mit Ausnahme weniger Fälle nur mit einem Fehler von 1 Proz.[2])

1) Siehe z. B. Rast, Zeitschr. f. phys. Chem., **19**, 102, 103, 1896; Walden, Zeitschr. f. phys. Chem., **70**, 582, 1910; Debye, Handbuch der Radiologie, **6**, 608, 1925.

2) Vgl. in diesem Zusammenhang die Tabellen von Harris, Journ. Chem. Soc., **127**, 1068, 1925.

Digitized by Google

Substanz	E	d	M Molekulargew.	$\frac{(E-1)M}{(E+2)d}$	$\frac{(n^2-1)M}{(n^2+2)d}$	$\mu \times 10^{18}$
Jodbenzol	4,6	1,833	204	60,7	39,2	—
Brombenzol	5,397	1,488	157	62,7	34,0	1,56
Chlorbenzol	5,61	1,100	112,5	62,0	31,1	1,61
Fluorbenzol	6,7	1,024	96,0	61,4	24,7	—
o-Dichlorbenzol	9,82	1,304	147	84,2	36,0	2,0
o-Dibrombenzol	7,50	1,965	235,9	82,1	41,8	1,52
o-Dijodobenzol	5,7	2,57	329,9	78,4	51,9	1,32
m-Dichlorbenzol	4,90	1,29	147	64,4	36,0	1,55
m-Dibrombenzol	4,74	1,957	235,9	66,9	41,8	1,09
Äthylbromid	9,7	1,431	109	56,6	19,1	1,86
Äthyljodid	7,42	1,938	156	54,8	24,3	—
n-Propylchlorid	7,70	0,8898	78,51	60,9	20,8	—
n-Propylbromid	7,22	1,3529	123,0	61,3	23,7	—
n-Butylbromid	6,60	1,275	137,0	70,0	28,3	—
n-Butyljodid	5,55	1,617	184,0	68,6	33,5	—
i-Amylchlorid	6,35	0,800	106,6	84,9	30,2	—
i-Amylbromid	6,10	1,204	151,1	78,9	33,1	—
i-Amyljodid	5,6	1,468	198,0	81,6	37,9	—
Trichlorhydrin	6,4	2,436	280,8	74,1	30,7	—
Tribromhydrin	7,45	1,417	147,4	71,0	39,3	—
Chloroform	5,14	1,483	119,4	46,7	21,4	0,95
Bromoform	4,51	2,890	252,8	47,2	30,2	—
Dichloräthylen cis	8,40	1,282	96,9	54,4	19,9	1,89
Dibromäthylen cis	—	—	185,8	55,1	26,3	1,35
Chlorbromäthylen cis	—	—	141,4	53,7	23,6	1,55
Dijodäthylen cis (85°)	4,46	2,834	280	52,9	36,6	0,76
Äthylenchlorid	9,25	1,257	98,9	57,8	21,0	1,86
Äthylenbromid	6,3	2,177	187,9	55,2	27,0	—
Chlorwasserstoff (— 90°)	8,85	1,209	36,46	21,8	—	1,03
Bromwasserstoff (— 80°)	6,29	2,257	80,93	22,8	—	0,79
Äthylalkohol	25,8	0,789	46,1	52,1	12,8	1,63
Äthylmerkaptan	7,9	0,8391	62,1	51,6	18,0	—

richtig sind, können diese Temperaturunterschiede vernachlässigt werden.

Bis auf einige Ausnahmen stimmen die Resultate für P_m mit den von Wo. Ostwald[1]) in seiner kritischen Untersuchung und Zusammenstellung von Dielektrizitätskonstanten- und Dipolmoment-Daten angegebenen Werten gut überein.

Bei Prüfung der Tabelle zeigt sich, daß die Molekularpolarisation P_m für einen gegebenen Typus von organischen Halogenderivaten konstant ist, unabhängig von dem speziellen Halogen, das substituiert wird. So resultiert stets die gleiche Molekularpolarisation, wenn ein Fluor-, Chlor-, Brom- oder Jod-Atom an Stelle eines Wasserstoffatomes in Benzol substituiert wird. Während in einigen Fällen die Konstanz von P_m bei einer gegebenen Reihe nicht ganz so gut ist, so sind die Abweichungen doch nicht größer, als man sie in Anbetracht der bekannten Fehler in der Dielektrizitätskonstante erwarten würde.

Wie sich bei Prüfung der Daten ergibt, nimmt das Dipolmoment, am freien Molekül gemessen, ab, während die Elektronenpolarisation P_E, gemessen mittels der Molekularrefraktion, ansteigt, wenn die Halogenderivate von Chlor bis Jod nacheinander betrachtet werden. Die Zusammenwirkung dieser beiden entgegengesetzten Faktoren scheint einen konstanten Wert für die totale Polarisation des freien Moleküls zu ergeben. Daß dies manchmal ungefähr der Fall ist, kann durch die Daten für die totale Polarisation der freien Molekeln (von Messungen an verdünnten Lösungen) von Chlorbenzol und Brombenzol ge-

1) Kolloid-Zeitschr. **45**, 65, 1928.

Digitized by Google

zeigt werden. Höjendahl[1]) findet für die Orientierungspolarisation von Chlorbenzol 58, was einem Dipolmoment von $1{,}64 \times 10^{-18}$ entspricht, und für Brombenzol 52 mit einem Dipolmoment von $1{,}56 \times 10^{-18}$. Wenn die Elektronenpolarisationen P_E (s. Tabelle), die für Chlorbenzol 31 und für Brombenzol 34 sind, zu diesen addiert werden, erhält man die totalen Molekularpolarisationen 89 und 86 für die freien Chlor- und Brombenzolmoleküle. Daß diese Konstanz jedoch nicht allgemein gültig ist, ersieht man sofort aus den entsprechenden Werten der totalen Polarisationen der freien Moleküle für *o*-Dichlor-, Dibrom- und Dijod-Benzol, die aus den Dipolmomenten und Elektronenpolarisationen der Tabelle errechnet wurden. Man findet für *o*-Dichlorbenzol 119; *o*-Dibrombenzol 90; *o*-Dijodbenzol 89.

Diese Ergebnisse gelten für die totale Polarisation der freien Molekeln in verdünnten Lösungen eines unpolaren Lösungsmittels, wo die gegenseitige Einwirkung der Molekeln aufeinander aufgehoben ist. Die Resultate der Tabelle zeigen, daß die Molekularpolarisation dieser und ähnlicher Zusammensetzungen im flüssigen Zustande meistens konstant ist, und daß die so berechnete Molekularpolarisation kleiner ist als die totale Polarisation des freien Moleküls.

Es ist auch ersichtlich, daß P_m sich dem Wert für die totale Polarisation der freien Moleküle der Jod-Verbindung in allen angegebenen Reihen nähert. Die Dipolmomente der Jodverbindungen sind kleiner als die der entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen, und ihre Elektronenpolarisationswerte P_E sind größer. Dies bedeutet, daß die gegenseitige Störung der polaren Molekeln ihre scheinbaren Momente und somit auch die Totalpolarisation herabsetzt.

1) Studies of Dipolmoment, Diss. 1928, S. 91 bis 97.

Leipzig, Phys. Inst. d. Univ., Januar 1929.

(Eingegangen 12. Juli 1929.)

Ein einfacher elektrooptischer Versuch.

Von A. Deubner und J. Malsch.

Mit Tafel X.

Die im folgenden beschriebene Erscheinung wurde von uns zufällig bei Versuchen über den Kerreffekt beobachtet. Da sie sich in der Literatur noch nicht erwähnt findet und mit einfachsten Mitteln zu zeigen ist, hielten wir eine kurze Notiz darüber für angebracht.

Durch eine mit Nitrobenzol gefüllte Kerrzelle *K* (Fig. 1) (Plattenabstand 0,5 mm, Länge 5 cm) wird ein unpolarisiertes Lichtbündel geschickt, welches von einem Spalt *S*, auf den der Krater einer Bogenlampe abgebildet ist, ausgeht und durch eine Linse *L* parallel gemacht wird. Das durch die Kerrzelle gegangene Licht wird in einer Entfernung von etwa 1 m von der Zelle auf einem Schirm *Sch* (ohne zwischengeschaltete

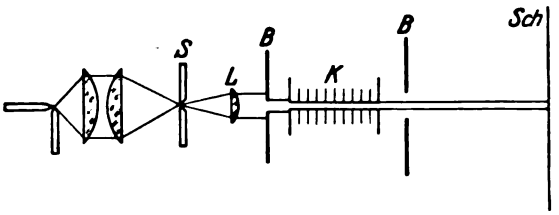


Fig. 1.

Optik) aufgefangen; geeignete Blenden *B* halten falsches Licht ab. Bei feldloser Zelle ist also auf dem Schirm eine schmale senkrechte Lichtlinie sichtbar.

Wird nun eine hohe Gleichspannung (3—5000 Volt) über einen Wasserwiderstand an die Zelle gelegt, so verwischt sich zunächst die Lichtlinie vollständig; sobald aber die elektrische Reinigung des Nitrobenzols so weit fortgeschritten ist, daß ein wesentlicher Teil der Spannung an der Kerrzelle liegt, sieht man, daß die Lichtlinie sich in zwei Linien aufgespalten hat, die mehrere Millimeter voneinander entfernt sind[1]). Schaltet man nun die Gleichspannung ein und aus[2]), so folgt die Aufspaltung und Vereinigung der Bilder der Spannung momentan; überlagert man der Gleichspannung eine etwas kleinere 50 periodige Wechselspannung und betrachtet die Erscheinung durch eine stroboskopische Scheibe, so zeigt sich, daß sie auch der Wechselspannung folgt. Es ist wahrscheinlich, daß auch bei noch wesentlich höheren Frequenzen sich hieran nichts ändert.

Der wesentlichste Punkt für die Erklärung des Effekts ist die Beobachtung, daß die beiden Lichtbündel senkrecht zueinander polarisiert sind. Setzt man hinter die Kerrzelle einen Nikol und dreht ihn, so verlöschen die beiden Lichtlinien abwechselnd. Wir geben in Fig. 2 zunächst eine schematische Darstellung der Erscheinung, o stellt den unbeeinflußten Strahl dar. Bei Anlegen des Feldes entstehen die Strahlen *s* und *p*. Der zur positiven Platte hin abgelenkte Strahl *s* wird

1) Zugleich beobachtet man die Entstehung einer lebhaften Bewegung der freien Flüssigkeitsoberfläche in dem rechteckigen, oben offenen Glasgefäß.

2) Bei diesem Versuch darf allerdings die Spannung nicht länger als einige Sekunden ausgeschaltet bleiben, da sonst eine weiter unten beschriebene Erscheinung, die auf eine materielle Schichtung in Nitrobenzol zurückzuführen ist, den Vorgang beeinflußt.

Digitized by Google

weniger verschoben und schwingt mit dem elektrischen Vektor senkrecht zur Feldrichtung, der zur negativen Platte gezogene Strahl p, der stärker abgelenkt wird, parallel zur Feldrichtung. Durch diese Polarisationsverhältnisse wird erwiesen, daß es sich um eine elektrooptische Erscheinung handelt.

Wir möchten der Erscheinung folgende Deutung geben. Aus mehreren Untersuchungen über die Kerrkonstante von Nitrobenzol ist bekannt, daß der Potentialabfall zwischen den Platten der

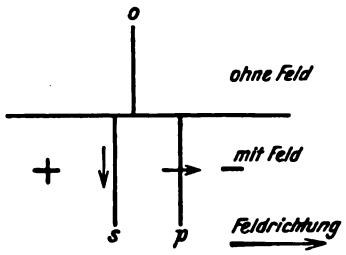


Fig. 2.

Zelle nicht linear ist, sondern infolge der Ausbildung einer Raumladung komplizierter verläuft[1]). Infolgedessen bildet die Flüssigkeit ein parallel zu den Platten geschichtetes Medium. Wir wollen, um eine einfache Rechnung zu ermöglichen, zunächst annehmen, die Ablenkungen beider Strahlen seien so klein, daß diese am Ende der Zelle sich von den Platten noch kaum entfernt haben. Da nach den Versuchen beide Strahlen ziemlich scharf sind (vgl. Fig. 4 u. 5), so können wir annehmen, daß die Wellenfronten beider Strahlen angenähert Ebenen bleiben[2]). Am Ende der Zelle mögen sich die Lichtwellenfronten um entsprechende Winkel α_p, α_s gedreht haben. Nach Fig. 3 ist $\alpha_p = \frac{x_p}{d}$, und entsprechend $\alpha_s = \frac{x_s}{d}$. Da $x_{p,s}$ die jeweiligen Differenzen der optischen Wege der Grenzstrahlen a und b sind, so gilt $x_{p,s} = l \cdot \frac{n_{p,s}^{(a)} - n_{p,s}^{(b)}}{n_0}$, wobei $n_{p,s}^{(a)}$ und $n_{p,s}^{(b)}$ die entsprechenden Brechungsindizes an den Elektroden a und b sind. Die Brechungsindizes n hängen mit den entsprechenden Feldstärken zusammen nach $n_{p,s}^{(a,b)} = n_0 + K_{p,s} E_{a,b}^2$, wobei K_p und K_s die entsprechenden elektrooptischen Konstanten sind. Daraus folgt für die Ablenkung im Nitrobenzol $\alpha_{p,s} = \frac{l}{d} \cdot \frac{K_{p,s}(E_a^2 - E_b^2)}{n_0}$ und folglich wegen der Brechung der Stelle beim Austritt aus der Zelle in Luft: $\alpha'_{p,s} = \frac{l}{d} K_{p,s}(E_a^2 - E_b^2)$.

Da sich nun merkwürdigerweise gerade ein solches Potentialgefälle einzustellen scheint, daß die Wellenfront beim Austritt aus der Kerrzelle ungefähr eine Ebene bleibt. so muß also das Quadrat der Feldstärke etwa linear von der Anode zur Kathode ansteigen. Nach den Messungen von Möller, der weit größere Abstände (3,5 mm) benutzte, tritt in der Nähe der Kathode tatsächlich ein ähnlicher Spannungsabfall ein (vgl. dort Fig. 3, rechte Seite). Bei den von uns benutzten kleinen Abständen scheint also der Feldstärkeverlauf in der Nähe der Anode keine für den Effekt wesentliche Wirkung zu haben. Die maximalen Feldstärkedifferenzen lassen sich aus den beobachteten Ablenkungen ungefähr schätzen; es ergibt sich aus einer Ablenkung der beiden Lichtstrahlen voneinander um einen Winkel von 0,0064 bei einer Spannung von 4500 Volt an der Zelle (mittlere Feldstärke etwa 90000 V/cm) eine Differenz $E_a - E_b = 17000$ V/cm. Der Unterschied entspricht durchaus den von Möller angegebenen Werten.

Versuche mit größeren Abständen bestätigen die bisherigen Überlegungen. Bei Zellen mit

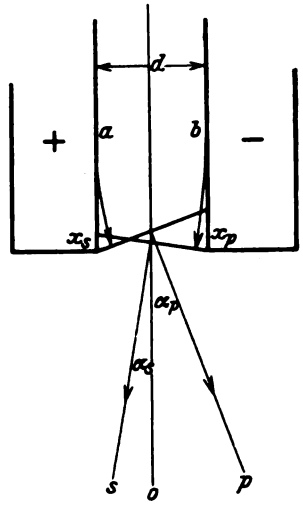


Fig. 3.

2 mm Plattenabstand (11 cm Länge) konnte keine Aufspaltung, sondern nur eine Verbreiterung des Lichtstrahls beobachtet werden, wenn das Lichtbündel den ganzen Plattenzwischenraum ausfüllte. Bei Ausblendung eines schmalen Strahlenbündels vor der Zelle trat jedoch eine Aufspaltung auf; ihre Größe konnte stetig variiert

1) S. z. B. Möller, Physik. Zeitschr. **30**, 20, 1929.

2) Man könnte zunächst denken, daß die Feldinhomogenitäten an den Rändern der Zelle die Erscheinung beeinflussen könnten (Linsenwirkung). Durch Versuche mit besonderen Randformen der Platten wurde nachgewiesen, daß eine solche Wirkung nicht vorhanden ist.

Digitized by Google

werden, je nachdem man das Licht an der Kathode, in der Mitte oder an der Anode vorbeigehen ließ; sie war am stärksten an der Kathode und verschwand in der Mitte.

Der Gedanke läge nun nahe, den Effekt zur Messung des Verhältnisses der absoluten Verzögerungen des Lichtes in Nitrobenzol zu verwerten. Man müßte dazu entsprechend den oben angeführten einfachen Überlegungen nur die Ablenkungen der beiden Strahlen von der Nullage einzeln messen, die ja den gesuchten $K_{p,s}$ proportional sind. Hier tritt nun noch eine Komplikation hinzu. Beim Ausschalten der Spannung gehen zwar die Strahlen in eine Ruhelage zusammen, bleiben aber hier nur einige (5—10) Sekunden, um dann eine langsame Wanderung in eine zweite Ruhelage zu beginnen, die etwa in 30 Sekunden erreicht wird. Die Fig. 4a und b sind so gewonnen, daß bei der Aufnahme der Ruhelage die Kassette halb zugeschoben wurde. Die durchgehenden beiden Linien sind die durch das Feld abgelenkten Strahlen. In Fig. 4a ist die erste Ruhelage dadurch fixiert, daß während der etwa 2 Minuten dauernden Belichtung alle 6—8 Sekunden kurzzeitig die Hochspannung wieder eingeschaltet wurde, während in Fig. 4b die zweite Ruhelage abgewartet wurde. Die Differenz der beiden Ruhelagen ist umso größer, je unreiner das Nitrobenzol ist. Es scheint sich also außer der elektrischen Doppelschicht noch eine materielle Schichtung infolge der Verunreinigungen auszubilden, die beim Ausschalten erst allmählich verschwindet. Die erste Ruhelage wird also noch durch diese Schichtung bestimmt, die Lage der beiden abgelenkten Strahlen ergibt sich also aus der vereinigten Wirkung von elektrischer und materieller Schichtung. Man kann wohl annehmen, daß bei sehr reinem Nitrobenzol die beiden Ruhelagen zusammenfallen würden. Andererseits aber verschwindet bei sehr reinem Nitrobenzol der Aufspaltungseffekt, da zu seiner Erzeugung eine gewisse Verunreinigung notwendig ist. Infolgedessen ist es bisher nicht gelungen, aus den Aufspaltungen einen Schluß auf die absoluten Verzögerungen zu ziehen, namentlich da auch Aufnahmen bei verschiedenen Spannungen unter sonst gleichen Bedingungen nicht dasselbe Aufspaltungsverhältnis ergeben. Fig. 5a und b stellen zwei solche Aufnahmen dar; man sieht bei der Ausmessung der Abstände von der (ersten) Ruhelage, daß ihr Verhältnis in beiden Figuren verschieden ist.

Köln, Institut für theoretische Physik, 15. Juli 1929.

(Eingegangen 17. Juli 1929.)

Über einen neuen Apparat zur Registrierung der Ausschläge von Ein- und Zweifaden-Elektrometern.

Von O. Mathias und V. F. Hess.

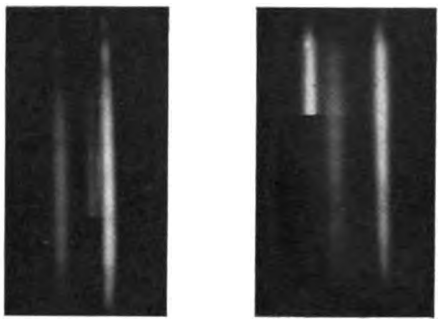
Als Ausgangstype unseres neuen Apparates diente ein Registrierapparat, der von W. Kolhörster für den Zweck der Registrierung der Ultrastrahlung (Höhenstrahlung) konstruiert worden ist[1]). Beim Gebrauche dieses Apparates (wir besitzen ein Exemplar seit dem Sommer 1927) zeigten sich einige Mängel, die gleich besprochen werden sollen und deren Behebung zur Konstruktion der neuen Type führte.

Bei der alten Anordnung war zunächst eine Mitabbildung des Okularmikrometers nicht vorgesehen, sondern es wurden nur die beiden Elektrometerfäden (des Kolhörsterschen Zweischlingen-Elektrometers im Strahlungsapparate) durch das Objektivsystem des Mikroskopes auf den lichtempfindlichen Papierstreifen in der Trommel abgebildet. Zur Auswertung der Streifen war also die Distanzmessung zwischen den beiden Fadenbildern notwendig. Eine Eichungsaufnahme mit abschnittweise konstant gehaltenen Elektrometerspannungen vermittelte die Relation zwischen diesen Bilddistanzen und den zugehörigen Spannungen. Ein Verziehen der photographischen Schicht konnte bei dieser Methode nicht unbeträchtliche Fehler in das Resultat bringen und es lag daher der Gedanke nahe, die Skala des Mikrometers, das bei der subjektiven Ablesung verwendet wird, mitabzubilden. Auf den so erhaltenen Streifen wären dann nur noch Messungen der Distanzen zwischen den Fäden und den benachbarten Skalenstrichen notwendig und es könnte die subjektive Eichung ohne weiteres für die Verwandlung der Distanzen in Volt verwendet werden. Der Einfluß eines eventuellen Verziehens der Schicht wird dadurch verringert in einem Grade, der dem Verhältnis zwischen der Größe eines abgebildeten Skalenteiles und der Distanz der beiden Fadenbilder entspricht. (Bei unseren Bildern ist dieses Verhältnis bei größter Fadendistanz etwa $^1/_{32}$.)

Einige Veränderungen am alten Apparat ermöglichten die Abbildung der Skala. Es zeigten sich dabei aber sofort weitere Mängel. Der Spalt ist beim Kolhörsterschen Apparat unbeweglich. Das hat zur Folge, daß man nicht den gewünschten Ausschnitt der Skala abbilden kann, sondern nur den, der der zufälligen Lage des Spaltes gerade entspricht. Man hat es also nicht in der Hand, alle Einserstriche, oder nur die längeren Fünfer- oder Zehnerstriche je nach Bedarf abzubilden, sondern ist von der Lage des Spaltes und

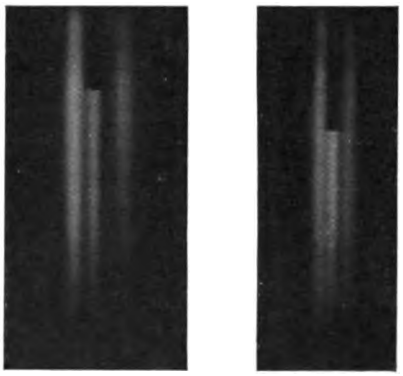
1) Zeitschr. f. Phys. **47**, 449—453, 1928.

Digitized by Google



a b

Fig. 4.



a b

Fig. 5.

Digitized by Google

Digitized by Google

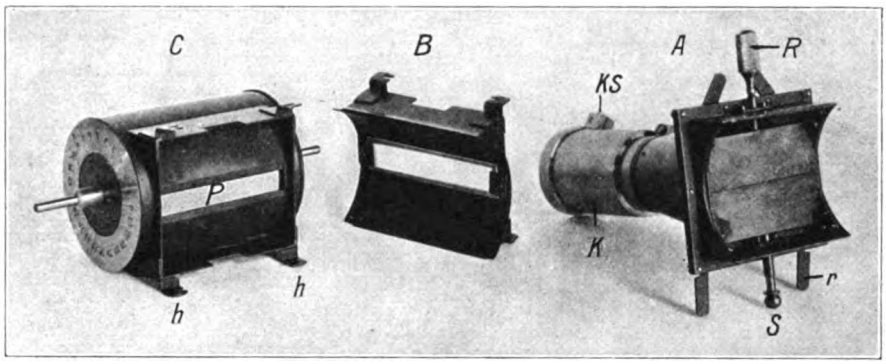


Fig. 1.

außerdem noch von den Zufälligkeiten der jeweiligen Einstellung abhängig.

Die Scharfeinstellung erfolgte früher mittels eines 45°-Spiegels und einer auf der Oberseite des Apparates befindlichen Mattscheibe. Dadurch wird ein etwas anderer Teil der Skala als der zu photographierende eingestellt und man weiß nicht genau, welcher Teil in den Spalt fällt.

Der Antrieb erfolgte durch ein im Innern der Trommel befindliches Uhrwerk, das auch für elektrische Kontakte eingerichtet war und alle 50 oder 100 Minuten die Belichtungssignale auslöste. An die Gangleistungen solcher kleiner Federuhren können natürlich keine besonders hohen Anforderungen gestellt werden. Auch läßt sich der Zeitabstand zwischen zwei Kontakten ohne größere Veränderungen am Werk nicht ändern. Für die uns vorliegende Aufgabe (Ermittlung der Stundenwerte der Ultrastrahlung) ist die Umrechnung der 50 Min.-Intervalle und die damit zusammenhängende Verschiebung der Anfangspunkte recht lästig.

Zur Entnahme der belichteten Streifen und zum Einlegen der neuen mußte der ganze Registrierer abgenommen und in die Dunkelkammer gebracht werden, wodurch die genaue Wiedereinstellung in die frühere Lage gefährdet war. Alle diese Mängel sind bei der neuen Type, deren Beschreibung wir uns nun zuwenden wollen, behoben.

Fig. 1 zeigt die 3 Hauptteile. Bei *A* ist *K* das Klemmrohr, das über einen Wulst am Mikroskoptubus des Elektrometers aufgeschoben und mit der Klemmschraube *KS* (in Fig. 4 besser sichtbar) festgeklemmt werden kann. An diesem zylindrischen Rohre sitzt ein konisches, das den Rahmen mit dem beweglichen Spalt trägt. Der Abstand des Spaltes von der Klemmschraube beträgt 13,3 cm. Dieser Teil ist in größerem Maßstabe in Fig. 2 wiedergegeben. Der Spalt *Sp*, 0,5 mm breit, liegt in einer Messingplatte, die durch die Regulierschraube *R* in vertikaler Richtung verschoben werden kann. Eine hinter der Platte liegende Feder preßt sie gegen *R*. *S* ist der Handgriff eines ebenfalls hinter der Spaltplatte befindlichen Schiebers, durch den der Spalt (in beliebiger Stellung) verdeckt werden kann. Die vier Riegel *r* dienen zum Befestigen der Teile *B* oder *C* (Fig. 1) an *A*. Sie greifen in die an *B* und *C* angebrachten Halter *h* ein und

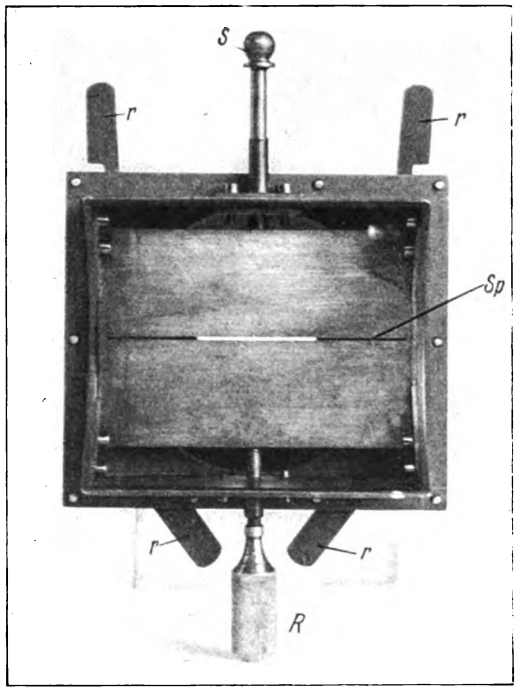


Fig. 2.

können durch Einwärtsdrehen (wie in Fig. 2 unten) leicht gelöst werden. *B* ist der Träger der Mattscheibe. Die Justierung dieser Teile erfolgt in folgender Weise:

Zunächst wird das Bild der Elektrometerfäden wie für die subjektive Ablesung auf die

Digitized by Google

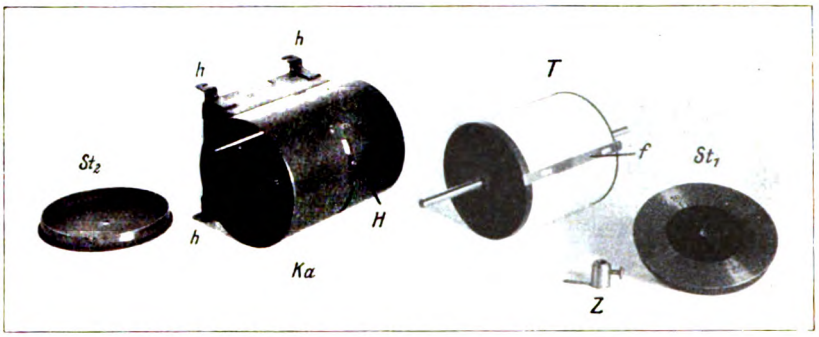


Fig. 3.

Mikrometerskala scharf eingestellt. Dann wird die Augenlinse des Okulars weiter herausgezogen, so daß sie als Projektionskopf für die Abbildung der Skala funktioniert. Nun wird der Teil *A* aufgesteckt, die Mattscheibe *B* an ihm befestigt und das Bild der Fäden und der Skala unter der Lupe beobachtet. Durch Verschieben der Augenlinse oder des Rohres *K* am Wulst des Elektrometermikroskops erzielt man scharfe Bilder auf der Mattscheibe, die so montiert ist, daß genau an ihrem Orte bei Aufstecken von *C* statt *B* der lichtempfindliche Streifen zu liegen kommt. Die Beweglichkeit des Spaltes in vertikaler Richtung ermöglicht es, entweder alle Striche der Skala, oder nur die Fünfer-, oder nur die Zehnerstriche abzubilden.

Ist die Einstellung erledigt, so wird der Teil *B* abgenommen und *C* in gleicher Weise wie *B* an

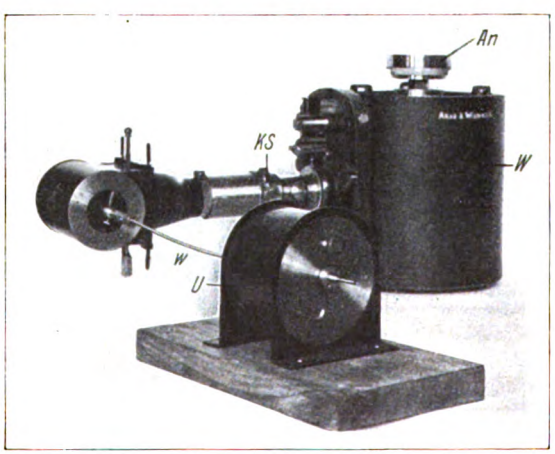


Fig. 4.

A befestigt. Die einzelnen Teile von *C* sind in Fig. 3 zu sehen. Die äußere Umhüllung *Ka* ist als Kassette ausgebildet. Zwei genau ineinandergepaßte Messingzylinder von 9,0 cm Länge und 7,2 cm Durchmesser lassen sich durch den Hebel *H* gegeneinander verdrehen. *H* ist am innern Rohr fest und ragt durch einen Schlitz im äußeren Rohr nach außen. Dieses ist am Träger mit den Haltern *h* befestigt. Beide Rohre sind geschlitzt (bei *P* Fig. 1). Der Schlitz ist so breit, daß der Spalt bei allen in Betracht kommenden Stellungen noch vor ihm liegt und läßt sich durch Verdrehen der Zylinder mit *H* lichtdicht schließen. In Fig. 3 ist der Kassettenschlitz fast ganz geschlossen. *T* ist die Trommel, auf der mittels der Feder *f* der lichtempfindliche Streifen befestigt wird. Die Achse der Trommel läuft in den beiden Stirnflächen der Kassette St_1 und St_2, deren eine eine Stundenteilung trägt. Der Zeiger *Z* wird,

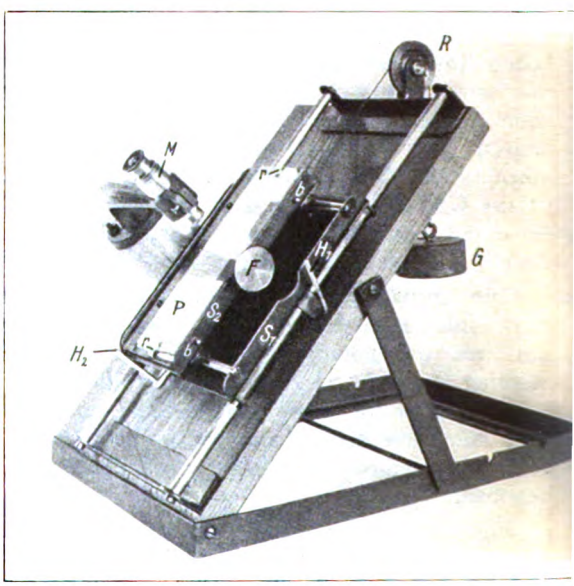


Fig. 5.

nachdem die Stirnflächen geschlossen wurden, auf die Achse von *T* geschoben und in geeigneter Stellung festgeklemmt.

Fig. 4 zeigt die fertige Montierung. *W* ist ein Wulf-Kolhörsterscher Strahlungsapparat, links davon steckt an seinem Mikroskop der neue

Digitized by Google

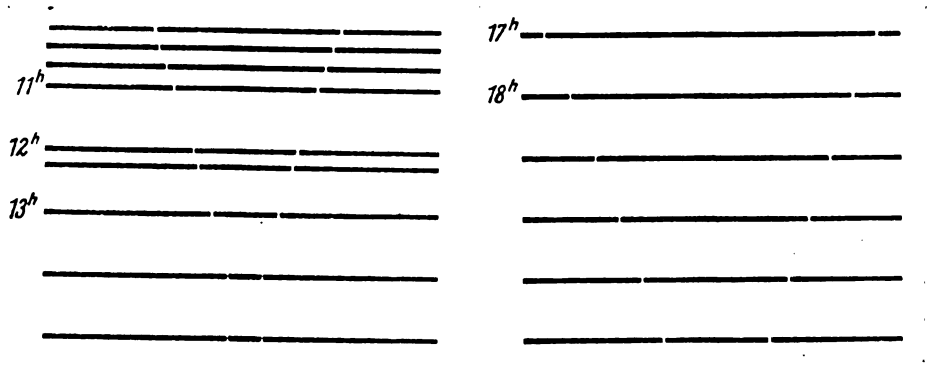


Fig. 6.

Registrierer. Die Drehung der Trommel T erfolgt hier durch das Uhrwerk U mittels der biegsamen Welle w. Am Apparat wird die zuvor in der Dunkelkammer gefüllte und geschlossene Kassette mit H geöffnet, der Schieber S von dem Spalte weggezogen und die Belichtung kann beginnen. Sie erfolgt so, daß eine Pendeluhr in gleichen Zeitintervallen elektrische Kontakte auslöst, die ein 4-Volt-Lämpchen hinter dem Apparat mit Strom speisen. Diese Kontakte erfolgen sehr genau und sind verstellbar. Eine 30 sec währende Belichtung genügt, um scharfe Bilder zu erzielen. Das Uhrwerk U kann gleichzeitig mehrere solche Apparate betreiben. Ein präziser Gang dieser Uhr ist nicht erforderlich, weil sie lediglich zur Bewegung der Trommel, also zur räumlichen Trennung der Bilder dient.

Fig. 6 zeigt zwei Teile der fertigen Streifen. Bei a) sind nur die Fünferstriche abgebildet und zeitweise auch Viertelstunden-Signale aufgenommen, wodurch eine leichtere Orientierung ermöglicht wird. Bei b) ist auch ein Teil der Einserstriche mitphotographiert. Wir benützen ein von der Firma „Palaphot" G. m. b. H. in Heilbronn am Neckar erhältliches hochempfindliches Bromsilberpapier im Format 208 · 66 mm.

Im Anschluß daran sei nun auch der Apparat beschrieben, der zur Ausmessung der fertigen Streifen dient (Fig. 5). Über einem kräftigen Holzbrett mit Eisenversteifung ist der Schlitten S_1 auf zwei Schienen senkrecht zur Basislinie beweglich. Durch das Gegengewicht G wird er in allen Lagen im Gleichgewicht gehalten. S_1 kann durch den Hebel H_1 an den Schienen festgeklemmt werden und trägt 2 kürzere Schienen, auf welchen ein zweiter Schlitten S_2 in horizontaler Richtung beweglich ist. Dieser wird durch H_2 geklemmt. S_2 trägt eine ebene Messingplatte und eine darauf passende Spiegelglasplatte (P). Zwischen beide wird der Registrierstreifen (Fig. 6) durch die federnden Riegel r eingeklemmt. Die Messingplatte trägt Bolzen b, die durch passende Öffnungen von S_2 geführt sind, so daß durch die Schraube F noch eine Feinbewegung in wagrechter Richtung ermöglicht wird. Das Ablesemikroskop M mit Okularmikrometer ist durch einen starken Träger fix an der Grundplatte montiert.

Die Handhabung des Apparates ist nach dem Obigen klar. Der Streifen (Fig. 6) wird eingespannt und der Schlitten S_1 so bewegt, daß einer der Bildstreifen im Gesichtsfeld des Mikroskopes erscheint. Dessen Vergrößerung wird so gewählt, daß der Entfernung zweier benachbarter Skalenstriche am Bild eine praktikable Anzahl von Skalenteilen des Okularmikrometers entspricht. Nun wird der Abstand der Mitte des Fadenbildes von der Mitte des nächsten Skalenstriches beobachtet, indem man den Schlitten S_2 so verschiebt, das der Nullstrich der Mikrometerskala den Skalenstrich des Bildes biseziert. Die Anzahl der ganzen Skalenteile der Fädenabstände sind leicht mit freiem Auge zu messen.

Bei unseren Messungen werden nur die Fünferstriche der Mikrometerskala des Elektrometers photographiert, um größere Deutlichkeit und Übersichtlichkeit des Bildes zu erzielen. Die Vergrößerung von M ist so gewählt, daß zwischen zwei Strichen des Bildes 25 Skalenteile des Okularmikrometers liegen. Es entsprechen also 1 Skalenteile des Mikrometers in M 0,2 Teile der Elektrometerskala. Da Bruchteile der M-Skala noch leicht geschätzt werden können, übertrifft die Genauigkeit bei der Streifenausmessung die der subjektiven Beobachtung, bei der die Zehntelschätzung nicht mehr ganz sicher ist.

Die Verwendung des beschriebenen Registrierers erfolgte zunächst für längere Beobachtungen der kosmischen Ultrastrahlung auf dem hohen Sonnblick, über welche später von anderer Seite berichtet werden wird. Es ist aber klar, daß unser Registrierer noch zu mannigfachen anderen Zwecken verwendbar sein wird. Er läßt sich auf jedes Ablesemikroskop mittels eines

Digitized by Google

passenden Wulstes aufstecken, kann also für alle Einfaden- und Zweifaden-Elektrometer ohne weiteres gebraucht werden. Für die Registrierung von Elektrometerausschlägen, besonders bei luftelektrischen Messungen aller Art, dürfte er sich als sehr geeignet erweisen. Natürlich läßt er sich auch für kürzere Umlaufszeit und kürzere Intervalle leicht verwenden.

Die Konstruktion der neuen Registrierer erfolgte aus Mitteln, welche die Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft in Berlin in Verbindung mit dem Sonnblick-Verein uns bewilligt hat. Wir erlauben uns, der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft und dem Präsidium des Sonnblick-Vereines hierfür bestens zu danken.

Die Registrierer sowohl wie der Ausmeßapparat wurden von Herrn Friedrich Schippek, Univ.-Mechaniker am Physikalischen Institut in Graz in tadelloser Ausführung hergestellt und bewähren sich sehr gut.

Graz, Sternwarte der Universität und Lehr. kanzel für Experimentalphysik, 25. Juli 1929.

(Eingegangen 27. Juli 1929.)

BESPRECHUNGEN.

E. Schrödinger, Vier Vorlesungen über Wellenmechanik. 8°. 57 S. Mit 3 Fig. Berlin, Julius Springer. 1928. RM. 3.90.

In diesen auf Einladung der „Royal Institution" in London im März 1928 gehaltenen Vorträgen (übersetzt von H. Kopfermann) gibt Verfasser in seiner wohlbekannten prägnanten, für Vorträge besonders geeigneten Darstellungsart einen kurzen zusammenfassenden Überblick über die Entstehung und die wichtigsten Anwendungen der Wellenmechanik (Wasserstoffatom, Auswahl- und Polarisationsregeln, Dispersion, Resonanzstrahlung, mehrere Freiheitsgrade, Störungstheorie, Wechselwirkung zweier Systeme), wie auch über seine Auffassung in bezug auf die physikalische Interpretation der neuen Theorie. Der mathematisch vorgeschulte Leser wird an dem ästhetisch und logisch in gleichem Maße gehobenen Aufbau vielfache Freude und Belehrung finden.

Lanczos.

E. Schrödinger, Abhandlungen zur Wellenmechanik. 2. Aufl. Gr.-8° X u. 198 S. Mit 14 Fig. Leipzig, J. A. Barth. 1928. RM. 6.80; geb. RM. 8.30.

Die in kurzer Zeit berühmt gewordenen Abhandlungen des eigentlichen Begründers der Wellenmechanik erscheinen hier in chronologischer Reihenfolge, zu einem Band vereinigt. Weit über das rein persönliche Interesse hinaus ist damit auch ein sachliches Interesse verbunden. Geben doch diese Arbeiten ein klar umrissenes Bild über diejenige Richtung in der neuesten Entwicklung der Quantentheorie, die den klassischen Vorstellungen am meisten entgegenkommt, die am meisten vermuten läßt, daß man die Quantenphänomene möglicherweise doch auf Grund feldtheoretischer Anschauungen wird beherrschen können, die am wenigsten zu extremen Folgerungen neigt.

Auslassungen über die Wichtigkeit und Schönheit dieser Untersuchungen dürften ebenso überflüssig, wie ungereimt erscheinen. Es sei nur bemerkt, daß die neue Auflage noch drei weitere Annalenarbeiten zu den früheren hinzugefügt hat: Über den Compton-Effekt, Der Energieimpulssatz der Materiewellen, Energieaustausch nach der Wellenmechanik.

Lanczos.

Berichtigung.

In dieser Zeitschr. **80**, 408, 1929 ist versehntlich der Name des Verfassers des Buches „Prohability and its Engineering Uses" verdruckt worden. Der Verfasser heißt: Thornton C. Fry.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Darmstadt Dr. Ing. Karl K. Andreß für chemische Technologie und Dr. Adolf Küntzel für Gerbereichemie und Koloidchemie, an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Egon Lorenz für Physik, Dr. Georg Hahn für organische Chemie und Dr. Boris Rajewsky für Physik und physikalische Grundlagen der Medizin, an der Technischen Hochschule Wien Dr. Robert Ettenreich für Physik und Dr. Theodor Radakovic für Mathematik, an der Technischen Hochschule Aachen Dr. W. Krings für allgemeine und physikalische Chemie und Dr. H. Schmidt für Technische Physik.

Ernannt: Der Privatdozent an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Erwin Fues zum ord. Professor für Anwendungsgebiete der Mathematik, insbesondere für theoretische Physik an der Technischen Hochschule Hannover, der a. o. Professor an der Technischen Hochschule Hannover Dr. Julius Herweg zum ord. Professor für Hochfrequenztechnik und Photographie ebenda.

Gestorben: Der ord. Professor der Mathematik an der Universität Würzburg Dr. Emil Hilb, der frühere ord. Professor der industriellen Physik an der Universität Genf Dr. Raoul Pierre Pictet (Konstrukteur von Kälteerzeugungsmaschinen) in Paris, der Chemiker und Mitglied der Akademie der Wissenschaften in Wien Dr. Carl Auer Freiherr v. Welsbach in Rastenfeld.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Digitized by Google

SEP 30 1929

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 13.70 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 11.20, im Ausland $ 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 17. Ausgegeben am 1. September 1929. Nr. 789. Printed in Germany. 30. Jahrgang.

INHALT:

Bericht über die Physikalische Vortragswoche der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich vom 1.—4. Juli 1929:

H. Kulenkampff, Untersuchungen über die kontinuierliche Röntgenstrahlung. S. 513—515.
L. Meitner, Energieverteilung der primären β-Strahlen und die daraus zu folgernde γ-Strahlung. S. 515 bis 516.
W. Bothe und W. Kolhörster, Die Natur der Höhenstrahlung. S. 516—517.
D. R. Hartree, Die Elektrizitätsverteilung im Atom. S. 517—518.
I. Waller, Theoretische Untersuchungen über die Streuung von Röntgenstrahlen. S. 518—519.
V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. S. 519—520.
F. Wever, Polymorphe Umwandlungen des Eisens in ihren Beziehungen zu den Atomradien. S. 520 bis 521.
R. de L. Kronig, Dispersionstheorie im Röntgengebiet. S. 521—522.
H. A. Kramers, Die Dispersion und Absorption von Röntgenstrahlen. S. 522—323.
H. Geiger und W. Müller, Demonstration des Elektronenzählrohrs. S. 523.
R. Swinne, Röntgenspektrum und chemische Bindung. S. 523—524.
P. Debye, Interferometrische Messungen am Molekül. S. 524—525.
J. A. Prins, Flüssigkeitsinterferenzen. S. 525—526.
H. Mark und G. v. Susich, Neue Messungen über die Linienbreite der Röntgenstrahlen. S. 526.
H. Kallmann, Nachweis langsamer Elektronen mit Hilfe des Geigerschen Zählers und Untersuchung der aus dünnen Schichten ausgelösten Photoelektronen. S. 526—527.

Originalmitteilungen:

R. Seeliger, Bemerkungen zur Langmuirschen Sondentheorie. S. 527—531.
P. N. Ghosh und P. C. Mahanti, Über die Molekularstruktur dreiatomiger Gase. I. Tl. S. 531—537.
N. Campbell, Wasserstoff und die photoelektrische Emission aus Kalium. S. 537—538.
M. F. Treer, Der Widerstandsbeiwert bei turbulenten Strömungen durch rauhe Kanäle. S. 539—542.
M. F. Treer, Die Geschwindigkeitsverteilung bei gradlinien turbulenten Strömungen. S. 542—551.
H. Kulenkampff und B. Woernle, Ein Ionisations-Spektrometer für langwellige Röntgenstrahlen. S. 551 bis 554.
J. Zahradníček, Zwei Demonstrationsversuche. S. 554—556.

Besprechungen:

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Systemnummer 21: Natrium. S. 556.
A. Schmauß und A. Wigand, Die Atmosphäre als Kolloid. S. 556—558.
Quantentheorie und Chemie (Leipziger Vorträge 1928). S. 558.
E. Lechers Lehrbuch der Physik für Mediziner, Biologen und Psychologen. S. 558—559.
A. Sacklowski, Die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen. S. 559.
H. Dingler, Das Experiment, sein Wesen und seine Geschichte. S. 559—560.
L. Olschki, Galilei und seine Zeit. S. 560.

Personalien. S. 560.

Angebote. S. 560.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Digitized by Google

Wissenschaftliche Optik

aus

Kalkspat
Quarz
Flußspat
Gips u. Glimmer
Steinsalz
Glas

B. Halle Nachfl.
Optische Werkstätten
Berlin-Steglitz

CARL SCHLEICHER & SCHÜLL · RFP · Ungespr. Schleicher

Überragend

sind unsere überall bekannten

aschefreien Filter Nr. 589 und 590.

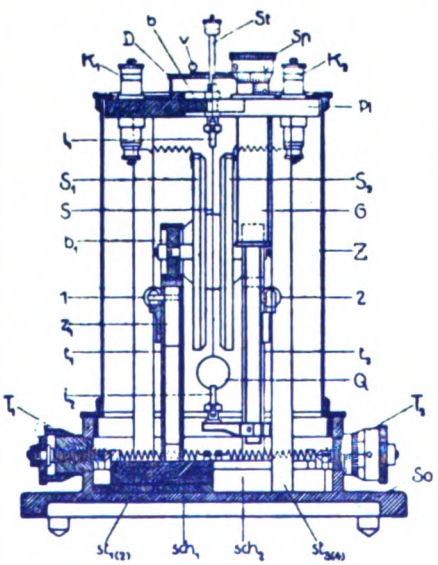
Mit unseren
Rundfiltern
Faltenfiltern
Extraktionshülsen
Filtrierpapieren in Bogen
bilden sie unentbehrliche Hilfsmittel für jedes Laboratorium.

Unsere Preisliste, ein Wegweiser für jeden Interessenten, versenden wir kostenfrei.

Carl Schleicher & Schüll
DÜREN, Rheinland

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923. Seite 166—170

Katalog 30, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 17 — 1. September 1929 — Redaktionsschluß für Nr. 19 am 15. September 1929. — 30. Jahrgang

INHALT:

Bericht über die Physikalische Vortragswoche der Eidg. Technischen Hochschule Zürich vom 1.—4. Juli 1929.

H. Kulenkampff, Untersuchungen über die kontinuierliche Röntgenstrahlung. S. 513.
L. Meitner, Energieverteilung der primären β-Strahlen und die daraus zu folgernde γ-Strahlung. S. 515.
W. Bothe u. W. Kolhörster, Die Natur der Höhenstrahlung. S. 516.
D. R. Hartree, Die Elektrizitätsverteilung im Atom. S. 517.
I. Waller, Theoretische Untersuchungen über die Streuung von Röntgenstrahlen. S. 518.
V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. S. 519.
F. Wever, Polymorphe Umwandlungen des Eisens in ihren Beziehungen zu den Atomradien. S. 520.
R. de L. Kronig, Dispersionstheorie im Röntgengebiet. S. 521.
H. A. Kramers, Die Dispersion und Absorption von Röntgenstrahlen. S. 522.
H. Geiger und W. Müller, Demonstration des Elektronenzählrohrs. S. 523.
R. Swinne, Röntgenspektrum und chemische Bindung. S. 523.
P. Debye, Interferometrische Messungen am Molekül. S. 524.
J. A. Prins, Flüssigkeitsinterferenzen. S. 525.
H. Mark und G. v. Susich, Neue Messungen über die Linienbreite der Röntgenstrahlen. S. 526.
H. Kallmann, Nachweis langsamer Elektronen mit Hilfe des Geigerschen Zählers und Untersuchung der aus dünnen Schichten ausgelösten Photoelektronen. S. 526.

Originalmitteilungen:

R. Seeliger, Bemerkungen zur Langmuirschen Sondentheorie. S. 527.
P. N. Ghosh und P. C. Mahanti, Über die Molekularstruktur dreiatomiger Gase. 1. Teil. S. 531.
N. Campbell, Wasserstoff und die photoelektrische Emission aus Kalium. S. 537.
M. F. Treer, Der Widerstandsbeiwert bei turbulenten Strömungen durch rauhe Kanäle. S. 539.
M. F. Treer, Die Geschwindigkeitsverteilung bei gradlinigen turbulenten Strömungen. S. 542.
H. Kulenkampff u. B. Woernle, Ein Ionisations-Spektrometer für langwellige Röntgenstrahlen. S. 551.
J. Zahradníček, Zwei Demonstrationsversuche. S. 554.

Besprechungen:

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 21: Natrium. S. 556.
A. Schmauss u. A. Wigand, Die Atmosphäre als Kolloid. S. 556.
Quantentheorie u. Chemie. S. 558.
E. Lecher's Lehrbuch der Physik für Mediziner, Biologen und Psychologen. S. 558.
A. Sacklowski, Die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen. S. 559.
H. Dingler, Das Experiment, sein Wesen und seine Geschichte. S. 559.
L. Olschki, Galilei und seine Zeit. S. 560.

Personalien. S. 560.
Angebote. S. 560.

BERICHT ÜBER DIE PHYSIKALISCHE VORTRAGSWOCHE DER EIDG. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH VOM 1.—4. JULI 1929[1].

(RÖNTGENSTRAHLEN UND QUANTENTHEORIE.)

H. Kulenkampff (München), Untersuchungen über die kontinuierliche Röntgenstrahlung.

Aus Untersuchungen über die Eigenschaften der kontinuierlichen Röntgenstrahlung dürfen wir Aufschlüsse erwarten über einen seiner Natur nach offenbar sehr einfachen Vorgang: die Ausstrahlung eines freien Elektrons, welches sich im Coulombschen Kraftfelde eines positiven Atomkerns bewegt. Das reichhaltige experimentelle Material ist aber — abgesehen von Untersuchungen über die Grenzfrequenz des Spektrums — wenig geeignet für zuverlässige Schlußfolgerungen über den Elementarprozeß der Emission. Geschwindigkeitsverlust und besonders die Diffusion der Kathodenstrahlen in einer massiven Antikathode verschleiern die wahren Gesetzmäßigkeiten und es ist nötig, durch geeignete experimentelle Bedingungen beide Einflüsse zu eliminieren. Dies läßt sich erreichen durch Verwendung hinreichend dünner Schichten als Antikathode und es ist in letzter Zeit von verschiedenen Seiten das Studium der kontinuierlichen Strahlung unter derartigen Bedingungen in Angriff genommen worden. Die dünne Schicht wurde dabei praktisch realisiert entweder durch Ver-

1) Das Referat Nr. 4 ist eine Übersetzung des Autoreferats des Verfassers von G. Herzog. Die Referate 9 und 12 sind von F. Bloch, die übrigen sind Autoreferate.

Digitized by Google

wendung eines *Hg*-Dampfstrahls[1]) oder dünner Metallfolien (*Al*, *Au*)[2]).

I. Über die Gestalt des Spektrums läßt sich aus früheren Untersuchungen an massiven Antikathoden der Schluß ziehen, daß in Annäherung eine Verteilung zu erwarten ist, nach der (in Frequenzeinheiten) die Intensität i_ν = const im ganzen Spektrum ist. Die zunächst durchgeführten Untersuchungen nach der Filterungsmethode (Duane, Kulenkampff l. c.) konnten diese Vorhersage, soweit eben die Genauigkeit dieser Methode reicht, bestätigen. Nicholas ist es neuerdings gelungen, mit kleinen Seemann-Spektrographen das Spektrum zu photographieren und so direkt das Verteilungsgesetz i_ν = const zu bestätigen. Die Meßgenauigkeit ist allerdings hier nicht groß, so daß über etwaige feinere Einzelheiten sichere Aussagen noch nicht möglich sind. Die zweifellos vorhandenen Unterschiede für verschiedene Emissionsrichtungen z. B. treten hier nicht, oder nur eben angedeutet, hervor.

II. Derartige Unterschiede zeigten sich bei Untersuchungen über die azimutale Intensitätsverteilung (Kulenkampff l. c.). Diese ergaben die schon früher bekannte Asymmetrie: Das Intensitätsmaximum ist aus der 90°-Richtung in Richtung des Kathodenstrahls verschoben und verlagert sich mit wachsender Kathodenstrahlgeschwindigkeit nach kleineren Azimutwinkeln. Die Verteilungskurven sind hier, bei Ausschaltung der Kathodenstrahldiffusion, sehr eng; für die Grenzwellenlänge scheint die Intensität in den Richtungen 0 und 180° auf den Wert Null herunter zu gehen. Für längere Wellen im Spektrum, die durch selektiv absorbierende Filter ausgesondert wurden, verbreitern sich die Kurven, während gleichzeitig das Intensitätsmaximum auch in diesem Falle nach kleineren Azimuten rückt.

Für diese zunächst auffallende Erscheinung ist kürzlich von Sommerfeld[3]) eine einfache Deutung angegeben worden, die sich auch quantitativ gut mit den bisherigen Beobachtungen deckt. Er macht darauf aufmerksam, daß für die Ausstrahlung mit einer mittleren Geschwindigkeit des Elektrons zu rechnen sei, die als arithmetisches Mittel aus der Anfangsgeschwindigkeit und der nach der Emission eines Quants $h\nu$ verbleibenden Restgeschwindigkeit $h\nu_0$ angenommen wird.

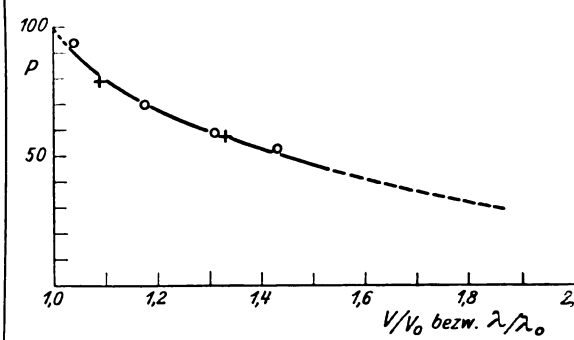
1) W. Duane, Proc. Nat. Acad. **13**, 662, 1927; **14**, 450, 928.

2) H. Kulenkampff, Ann. der Phys. **87**, 597, 1928; W. W. Nicholas, Bureau of Stand. Journ. of Res. **2**, 837, 1929.

3) A. Sommerfeld, Proc. Nat. Acad. **15**, 393, 1929.

III. Die erwähnte Verbreiterung der Verteilungskurven legt die Vorstellung nahe, daß, entsprechend dem anschaulichen Bilde einer Ablenkung in Hyperbelbahnen, die Richtung der Restgeschwindigkeit von der Primärrichtung verschieden ist. Zur Prüfung einer solchen Vorstellung wurden in letzter Zeit Untersuchungen über den Polarisationszustand der Strahlung in Angriff genommen, über die demnächst an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden soll. Sie sind durch die geringen Intensitäten sehr erschwert, so daß die Genauigkeit der bisher vorliegenden Resultate noch gering ist.

Eine erste Frage, ob etwa die Strahlung im ganzen Spektrum vollständig polarisiert ist, ist verhältnismäßig leicht zu entscheiden: Eine Untersuchung mit der nur durch die Fenster an der Röntgenröhre und an der Ionisierungskammer, sowie im Streukörper (Graphit) gefilterten Gesamtstrahlung ergab bei 38 kV einen Polarisationsgrad $P = 45$ Proz. Bei zusätzlicher Filterung mit *Al*, also gegen das kurzwellige Ende des Spektrums, nimmt der Polarisationsgrad zu (bei 2 mm *Al* auf $P = 60$ Proz.). Da aber aus Intensitätsmangel keine sehr weitgehende Filterung dieser Art möglich ist, wurden weitere Messungen ausgeführt mit der von Ross[1]) angegebenen Filtermethode (Differenzmessung mit 2 selektiv absorbierenden Filtern). Um einerseits im Spektrum bei 38 kV näher an die kurzwellige Grenze heranzukommen, wurden hier Messungen mit den Filterkombinationen *Pd* — *Sn* bzw. *Sn* — *Al* ausgeführt; andererseits konnte mit der Kombination *Pd* — *Ag* eine Isochromatenmessung von 27 bis 38 kV durchgeführt werden.



In der nebenstehenden Figur sind die bisherigen Ergebnisse beider Meßreihen zusammengestellt, bezogen auf einen einheitlichen Abszissenmaßstab (λ_0 = Grenzwellenlänge, V_0 = Grenzspannung); ob eine Zusammenfassung dieser Art exakt zulässig ist, werden erst ausgedehntere Messungen zeigen können. Die o ent-

1) P. A. Ross, Journ. Opt. Soc. Amer. **16**, 433, 1928.

Digitized by Google

stammen der Isochromatenmessung, die + der Messung im Spektrum; der gestrichelt gezeichnete Verlauf ist in Verbindung hiermit aus den *Al*-Absorptionsmessungen berechnet. An allen Werten (auch den oben genannten) ist eine kleine Korrektion angebracht, die durch die unvermeidliche Winkelbreite der einfallenden und der gestreuten Strahlung bedingt ist.

Die Grenzwellenlänge ist also offenbar vollständig polarisiert (Restgeschwindigkeit des Elektrons nach der Emission = 0), in Übereinstimmung mit einem früheren Meßergebnis von Ross[1]). Nach langen Wellen zeigt sich ein verhältnismäßig starker Abfall, der dem rein qualitativen Eindruck nach wohl verträglich ist mit der oben besprochenen Verbreiterung der Verteilungskurven.

IV. Beim Übergang zur massiven Antikathode ist zu erwarten, daß die an eine Vorzugsrichtung geknüpften Erscheinungen verwaschen werden. Nur in geringem Maße in der Nähe der Grenzwellenlänge, da diese auch bei massiver Antikathode nur aus einer dünnen Oberflächenschicht stammen kann, stärker im langwelligen Teile des Spektrums, da die verlangsamten Elektronen auch stark diffus geworden sind; die Polarisationsmessungen von Ross lassen dies deutlich erkennen. Aber auch die Gestalt des Spektrums ist nicht allein unter Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverluste von der dünnen auf die dicke Schicht umzurechnen; auch hier muß sich in der Nähe der Grenzwellenlänge die starke Richtungsabhängigkeit der Intensität noch bemerkbar machen[2]).

Verfolgt man diese Betrachtungen weiter und berücksichtigt man etwa noch, daß auch die Rückdiffusion der Elektronen aus dicker Schicht die Gestalt des Spektrums beeinflussen muß[3]), so bemerkt man, daß Beobachtungen an massiven Antikathoden nur wenige Aussagen über feinere Einzelheiten der Strahlung nahe der Grenzwellenlänge gestatten; im langwelligen Teil dagegen werden die meisten Eigenschaften durch die störende Wirkung der Diffusion überdeckt.

1) P. A. Ross, Journ. Opt. Soc. Amer. **16**, 375, 1928.
2) Vgl. dazu Nicholas, l. c.
3) H. A. Kramers, Phil. Mag. **46**, 836, 1923.

L. Meitner (Berlin), Energieverteilung der primären β-Strahlen und die daraus zu folgernde γ-Strahlung.

Die Frage, ob die Kern-β-Strahlen ebenso wie die α-Strahlen primär eine für den betreffenden radioaktiven Atomkern charakteristische, definierte Geschwindigkeit besitzen, ist in den letzten Jahren Gegenstand theoretischer und experimenteller Untersuchungen gewesen. Ausgangspunkt dieser Untersuchungen war die seit langem aus Ablenkungsmessungen im Magnetfeld bekannte Tatsache, daß die primären β-Strahlen kontinuierliche über weite Bereiche sich erstreckende Geschwindigkeitsspektren besitzen, denen Energiedifferenzen von mehreren Hunderttausend bis eine Million Volt entsprechen. Es war nun zu entscheiden, ob die β-Strahlen schon primär aus identischen Kernen mit so verschiedenen Energien austreten, oder ob die Energieunterschiede durch sekundäre Prozesse hervorgerufen werden. Die erstere (an sich schwierige) Annahme wurde schon vor mehreren Jahren von C. D. Ellis in Cambridge vertreten und zunächst durch mehr indirekte Beweise zu stützen gesucht. L. Meitner hingegen schloß in Analogie mit dem Verhalten der α-Strahlen, daß auch die β-Strahlen primär den Kern mit einer definierten Energie verlassen, und daß die kontinuierliche Energieverteilung durch sekundäre Prozesse bedingt sei. Solche sekundäre Prozesse könnten Energieverluste der primären β-Strahlen beim Durchgang durch die Elektronenhülle des eigenen Atoms sein. Da die Differenzen im Energiespektrum z. B. im Falle des *RaE* über 700 000 Volt betragen, so müßten die primären β-Strahlen den Elektronen der äußeren Hülle sehr erhebliche Energien übertragen, d. h. sie müßten sekundäre β-Strahlen großer Energie erzeugen und außerdem die charakteristische Strahlung in beträchtlicher Intensität anregen. Beide Konsequenzen wurden geprüft. Es wurde einerseits von N. Riehl durch Zählungen mit dem Geigerschen Spitzenzähler gezeigt, daß die Zahl der pro zerfallendes Atom austretenden β-Strahlen beim *RaE* mindestens 1,2 beträgt; es sind also mindestens 20 Proz. sekundär erzeugter Elektronen vorhanden, und aus den Versuchsbedingungen folgte, daß sie mehr als 40 000 Volt Energie besitzen müssen. Aber diese Zahl reicht keineswegs hin, das kontinuierliche β-Strahlspektrum des *RaE* zu erklären, das sich von $2 \cdot 10^5$ Volt bis fast $1 \cdot 10^6$ Volt mit einem Intensitätsmaximum bei etwa 400 000 Volt erstreckt.

Neuere noch nicht publizierte Versuche von S. Bramson zeigen ferner, daß die durch die primären β-Strahlen angeregte charakteristische *K*-Strahlung einer Anregung von höchstens 2 Atomen auf 100 zerfallende Atome entspricht. Also die erwähnten Sekundärprozesse reichen in keiner Weise aus, um ursprünglich homogene β-Strahlen von rund $1 \cdot 10^6$ Volt Energie über den beim *RaE* vorhandenen Energiebereich zu verteilen.

Diese Resultate sprechen also für die von Ellis vertretene Annahme der primären Inhomogenität der Energieverteilung. Diese An-

Digitized by Google

nahme hatte inzwischen noch eine besondere Stütze erfahren durch eine Arbeit von Ellis und Wooster, in der die von einer bekannten *RaE*-Menge bei völliger Absorption ihrer β-Strahlen entwickelte Wärmemenge direkt gemessen wurde. Kennt man die Zahl der zerfallenden Atome, so läßt sich aus der Wärmemenge die pro Atom, also pro emittierten β-Strahl im Mittel abgegebene Energie berechnen. Ellis und Wooster fanden dafür den Wert von 344000 Volt. Da bei diesen Messungen selbstverständlich alle sekundär abgegebenen Energien miterfaßt werden, so beweist das Resultat von Ellis und Wooster, daß die Energie der β-Strahlen nicht der Höchstenergie im magnetischen Spektrum sondern einem mittleren Werte entspricht.

L. Meitner hat gemeinsam mit W. Orthmann die Wärmemessungen an *RaE* wiederholt, wobei ein besonderer Wert auf die direkte Bestimmung der *RaE*-Menge, also der Zahl der zerfallenden Atome gelegt wurde. Diese Bestimmung stellt den schwierigsten Teil der Untersuchungen dar und ist von Ellis und Wooster durch Verwendung einer Ausgleichsrechnung vermieden worden. Die Meßergebnisse haben die experimentellen Resultate von Ellis und Wooster durchaus bestätigt.

Die primären β-Strahlen haben außerhalb des Atoms kontinuierlich über weite Bereiche verteilte Energien, und es sind keine in der Elektronenhülle sich abspielenden, in ausreichender Weise nachweisbaren Sekundärprozesse vorhanden. Eine etwa im Gebiet zwischen Kern und Elektronenhülle stattfindende Bremsung, die das Inhomogenwerden erklären sollte, müßte das Auftreten einer entsprechenden kontinuierlichen γ-Strahlung mit einer wahrscheinlichsten Wellenlänge von $2 \cdot 10^{-10}$ cm zur Folge haben. Diese γ-Strahlung würde bei den Wärmemessungen nicht erfaßt werden. Es wurde daher von S. Bramson in besonders eingehenden Versuchen auf das Vorhandensein einer solchen γ-Strahlung des *RaE* geprüft, und zwar wieder in solcher Anordnung, daß Intensitätsangaben pro zerfallendes Atom gemacht werden konnten. Die Messungen ergaben das Vorhandensein einer sehr schwachen γ-Strahlung, deren Intensität etwa 2 emittierten Quanten auf 100 zerfallende Atome entspricht. Ihre Durchdringbarkeit in *Cu* weist auf eine Wellenlänge von $5 \cdot 10^{-10}$ cm hin. Ob es sich hierbei tatsächlich um eine kontinuierliche, oder um eine (mehr oder minder) homogene γ-Strahlung handelt, kann durch solche Absorptionsmessungen nicht entschieden werden. Jedenfalls aber genügt die gefundene γ-Strahlung in keiner Weise zur Erklärung der Inhomogenität der primären β-Strahlen. Noch krasser liegen diese Verhältnisse z. B. beim *ThC*.

Man sieht sich also zu dem Schluß gedrängt, daß bei β-Strahlumwandlungen die β-Strahlen primär mit sehr verschiedener, und zwar kontinuierlich verteilter Energie den Kern verlassen. Diese Vorstellung schließt sehr große Schwierigkeiten in sich. Denn die β-strahlenden Substanzen besitzen scharf definierte Zerfallskonstanten, was mit so verschiedenen Energieabgaben schwer verträglich scheint. Ferner gibt z. B. das unmittelbare Folgeprodukt des *RaE*, das Polonium, α-Strahlen ab, die sicher auf einige Promille in ihrer Energie homogen sind, obwohl der Unterschied zwischen der größten und der wahrscheinlichsten Energie der β-Strahlen von *RaE* etwa 12 Proz. der α-Strahlenenergie des Poloniums ausmacht.

Man muß daraus wohl schließen, daß im Atomkern Vorgänge verlaufen nach Gesetzmäßigkeiten, die uns heute noch ganz unbekannt sind.

W. Bothe und W. Kolhörster (Berlin), Die Natur der Höhenstrahlung. (Vorgetragen von W. Bothe.)

Die Höhenstrahlung wurde wegen ihres ungeheuren Durchdringungsvermögens bisher für eine sehr kurzwellige Gammastrahlung gehalten. Unter dieser Annahme sollte in der Atmosphäre eine sekundäre Elektronenstrahlung nachweisbar sein. Das Durchdringungsvermögen dieser Elektronen sollte zwar ebenfalls recht erheblich sein, aber aller Voraussicht nach doch bedeutend kleiner als dasjenige der erzeugenden Gammastrahlung[1]). Um nun das Durchdringungsvermögen dieser Strahlen zu messen, stellten wir zwei Geiger-Müllersche Zählrohre senkrecht übereinander und umgaben sie mit einem dicken Panzer, welcher jegliche radioaktive Umgebungsstrahlung abschirmte. In den Ausschlägen der beiden Zählrohre, welche unter diesen Bedingungen zum größten Teil von der Höhenstrahlung herrührten, traten dann Koinzidenzen auf; ihre Häufigkeit betrug bis zu 22 Proz. der Ausschläge, wenn man korrigiert für die geringe „Reststrahlung" der Zählrohre, welche durch Versuche im Steinsalzbergwerk ermittelt wurde. Aus dieser großen Häufigkeit war zu schließen, daß jede Koinzidenz den Durchgang eines und desselben Korpuskularstrahles durch beide Zählrohre anzeigte. Absorbierende Schichten, zwischen die beiden Zählrohre gebracht, sollten daher die Häufigkeit der Koinzidenzen entsprechend der Absorbierbarkeit der Korpus-

1) In der Tat hat Skobelzyn ganz kürzlich nach der Wilson-Methode eine sehr energiereiche Korpuskularstrahlung nachweisen können, welche er in dieser Weise deutet (Zeitschr. f. Phys. **54**, 686, 1929.)

Digitized by Google

kularstrahlen herabsetzen. Eine deutliche Abnahme konnte aber erst erzielt werden, als ein Goldblock von 4,1 cm Dicke als Absorber benutzt wurde, und auch dann nur, wenn jede Filterung der Höhenstrahlung vor ihrem Eintritt in die Zählrohre vermieden wurde. Als Massenabsorptionskoeffizient für die Korpuskularstrahlung ergab sich unter diesen Bedingungen $(3{,}5 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-3}$ cm²/g, ein Wert, der ganz im Bereich der für die Höhenstrahlung selbst unter ähnlichen Bedingungen gemessenen Absorptionskoeffizienten liegt[1]). Die Häufigkeit der Koinzidenzen als Funktion der Absorberdicke ergibt eine Kurve, welche mit der Absorptionskurve der Höhenstrahlung aus Ionisationsmessungen befriedigend übereinstimmt, wenn man den von Hoffmann und Steinke beobachteten „Übergangseffekt" berücksichtigt[2]). Ferner läßt sich auch schon aus unseren Zählversuchen, nämlich aus den Ausschlägen des unteren Zählrohres auf die Absorbierbarkeit der Höhenstrahlung selbst schließen; es zeigt sich wiederum, daß Höhenstrahlung und Korpuskularstrahlung unter denselben Bedingungen dieselbe Absorbierbarkeit besitzen. Man kann daher die Versuche nicht etwa dahin deuten, daß wir die Sekundärelektronen der harten Komponente der Gamma-Höhenstrahlung beobachtet und deren Absorbierbarkeit nahe gleich derjenigen der weichen Komponente der Höhenstrahlung selbst gefunden hätten. Am einfachsten lassen sich die Ergebnisse so verstehen, daß die Höhenstrahlung korpuskularer Natur ist. Erscheinungen, die dagegen sprechen, sind nicht bekannt. Insbesondere erklären sich die von Steinke, Hoffmann und Lindholm[2]) beobachteten Besonderheiten der Absorptionskurven für die Höhenstrahlung eher noch leichter durch eine Beta- als eine Gammastrahlung.

Auf den Quadratzentimeter der freien Erdoberfläche fallen pro Sekunde rund 0,01 Höhenstrahlungsteilchen. Ihr Ionisationsvermögen beträgt etwa 90 Ionenpaare/cm Normalluft, ihre Energie rechnet nach 10^9 *e*-Volt. Kommen die Strahlen aus dem weiteren Kosmos, so besteht die Möglichkeit, daß sie in Erdnähe eine nachweisbare Beeinflussung durch das erdmagnetische Feld erfahren, ähnlich wie sie die Theorie der Polarlichter kennt. Magnetische Ablenkungsversuche sollten über das Ladungsvorzeichen der Korpuskularstrahlen Aufschluß geben.

1) Vgl. Die Naturwiss. **17**, 271 (1929).
2) E. Steinke, Zeitschr. f. Phys. **48**, 647, 1928; G. Hoffmann und F. Lindholm, Gerlands Beitr. **20**, 12, 1928.

D. R. Hartree (Cambridge), Die Elektrizitätsverteilung im Atom.

Allgemeine theoretische Formeln für die Auswirkung äußerer Einflüsse (z. B. Strahlung, statische Felder, Elektronen, Ströme) auf Atome, die mit Störungsmethoden berechnet sind, enthalten die Eigenschaften der ungestörten Atome; besonders also die Energien und Wellenfunktion der stationären Zustände und vielleicht auch die Wellenfunktionen der Zustände des kontinuierlichen Bereiches. Die Energiewerte der stationären Zustände können aus Beobachtungen an optischen und Röntgenspektren gefunden werden. Um aber quantitative Werte der Wellenfunktionen zum Vergleich mit Versuchen an Atomen mit vielen Elektronen zu erhalten, muß man angenäherte Wellenfunktionen konstruieren.

Die Lösung des Mehrelektronenproblems ist exakt eine Wellenfunktion im Konfigurationsraum aller Elektronen. Für gewisse Zwecke kann aber eine gute Annäherung gefunden werden, indem man annimmt, daß jedes Elektron eine Wellenfunktion und eine Schrödingersche Ladungsverteilung im eigenen Konfigurationsraume hat, und die Ladungsverteilung aller Elektronen im gewöhnlichen Raume superponiert. Dieser Vorgang ist besonders nützlich bei der angenäherten Lösung des Mehrelektronenproblems selbst und der Berechnung der Amplitude der kohärenten Streuung von Röntgenstrahlen.

Zu dieser Annäherung denkt man sich jedes Elektron in einem stationären Zustand im Feld des Kernes und der Ladungsverteilung der übrigen Elektronen, die durch Superposition entstanden ist. Mit der weiteren Vereinfachung, daß der sphärische Mittelwert der Ladungsverteilung derjenigen Elektronen verwendet wird, die nicht in vollständigen Schalen liegen (die Ladungsverteilung einer vollständigen Schale ist an und für sich kugelsymmetrisch[1])), vereinfachen sich die Wellenfunktionen für die verschiedenen Elektronen zu einem System gewöhnlicher simultaner Differentialgleichungen für die radiale Änderung der Wellenfunktion, jede Gleichung für eine n_k-Gruppe des Atoms. Die Lösung dieses Systems kann numerisch durch eine kombinierte Versuchs- und Rückführungsmethode erfolgen. Das so gefundene atomare Feld wird das „self-consistent" Feld genannt[2]). Gaunt[3]) und Slater[4]) haben gezeigt, daß diese Lösung eine befriedigende erste Annäherung der

1) A. Unsöld, Ann. d. Phys. **82**, 355, 1927.
2) D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 89, 1928.
3) J. A. Gaunt, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 328, 1928.
4) J. C. Slater, Phys. Rev. **32**, 339, 1928.

Digitized by Google

exakten Integration ist. Mit der gleichen Näherung kann die Diracsche an Stelle der Schrödingerschen Gleichung verwendet werden: entsprechend der Kugelsymmetrie einer vollständigen n_k-Gruppe würde man dann mit Schrödingers Gleichung eine Kugelsymmetrie für jede Stonersche Unter-Elektronen-Gruppe mit dem gleichen n_{kj} haben[1]).

Berechnungen des „self-consistent" Feldes (mit der Schrödinger-Gleichung) wurden ausgeführt für : He, Li^+, Ne, Na^+, Al^{+++}, K^+, Ca^{++}, Cu^+, Rb^+.

Ein Vergleich der Ladungsverteilung verschiedener Atome erfolgt am besten für jede n_k-Gruppe getrennt. Für ein Elektron einer Gruppe sei $D(r)$ die radiale Ladungsdichte im Abstand r im self-consistent Feld, d. h. $D(r)\,dr$ ist die Ladung in der Kugelschale zwischen r und $r + dr$; ferner sei für den gleichen n_k-Wert $D_H(\varrho)$ die entsprechende Größe im Wasserstoffatom, so daß also $Z_S \cdot D_H(Z_S r)$ die Dichte im Abstand r eines wasserstoffähnlichen Atoms der Kernladung Z_S ist. Es läßt sich zunächst eine Abschirmungszahl $S_S = N - Z_S$ für die betrachtete Gruppe so definieren, daß für ein Atom mit der Atomnummer N das Hauptmaximum von $D_H(Z_S r)$ für den gleichen Radius auftritt, wie das von $D(r)$; weiter kann man die Abweichungen $\Delta D(r) = D(r) - Z_S \cdot D_H(Z_S r)$ der Ladungsverteilung vom wasserstoffähnlichen Atom betrachten. Man findet, daß für eine gegebene n_k-Gruppe S_S langsam mit N wächst und ferner zunimmt mit abnehmender Ionisierung für ein Atom bei festem N. $\Delta D(r)$ ist ungefähr dieselbe Funktion von $Z_S \cdot r$ für alle N-Werte.

Aus der Ladungsverteilung, die dem self-consistent Feld für ein Mehrelektronen-Atom entspricht, kann man das Verhältnis F der Amplitude der kohärenten Streuung von Röntgenstrahlen zur klassischen Streuung durch ein freies Elektron berechnen (dieses Vorgehen wurde von Waller[2]) gerechtfertigt). Diese F-Werte als Funktion von $\sin\vartheta/\lambda$ (2ϑ = Streuwinkel, λ = Wellenlänge) können mit experimentellen Intensitätswerten von Röntgenstrahlreflexionen an Kristallen verglichen werden. Solche experimentelle F-Werte müssen bezüglich der Wärmebewegung der Atome im Kristall korrigiert werden. Diese Korrektion hängt von der Annahme einer von Null verschiedenen oder nicht verschiedenen Nullpunktsenergie ab. Der Unterschied wird am größten für große Einfallswinkel, wo die theoretischen F-Werte am sichersten sind. Die Beobachtungen an $NaCl$[1]), KCl[2]) und Al[3]) weisen bestimmt auf das Vorhandensein der Nullpunktsenergie. Benützt man dieses Ergebnis, um experimentelle F-Werte bei kleineren Winkeln zu bestimmen, so findet man sehr gute Übereinstimmung mit den gerechneten Werten, denen die Ladungsverteilung des self-consistent Feld zugrunde liegt.

1) D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **25**, 225, 1929.
2) I. Waller, Zeitschr. f. Phys. **51**, 213, 1928.
1) R. W. James, I. Waller u. D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. **118**, 334, 1928.
2) R. W. James u. G. W. Brindley, Proc. Roy. Soc. **121**, 155, 1928.
3) R. W. James (noch nicht publiziert).

I. Waller (Uppsala), Theoretische Untersuchungen über die Streuung von Röntgenstrahlen.

Durch die neueren Methoden der Quantentheorie wurde es möglich, eine Formel für die Streuung von Strahlung durch ein Atom oder ein Atomsystem abzuleiten, welche auch für solche Wellenlängen der einfallenden Strahlung gültig bleibt, die von derselben Größenordnung oder kürzer sind als die Dimensionen des streuenden Systems. Diese Formel stellt eine Erweiterung der Kramers-Heisenbergschen Formel auf das Gebiet kurzer Wellen dar.

Der Kürze wegen betrachten wir den Fall, wo das streuende System ein Atom (mit N Elektronen und ruhendem Kern) ist, das sich anfangs im Normalzustand befindet. Der elektrische Vektor der einfallenden Welle sei durch den reellen Teil von $\mathfrak{E}_0 e^{2\pi i \nu\left(t-\frac{\mathfrak{s}\mathfrak{r}}{c}\right)}$ gegeben, wobei $\mathfrak{r}$ ein vom Kern gezogener Vektor sei. Der Normalzustand des Atoms sei durch den Index n charakterisiert. n', n'' bedeuten beliebige Zustände des Atoms. Die Streustrahlung läßt sich durch eine Summe von Dipolmomenten $\sum_{n'}^{E_{n'} \leqslant E_n + h\nu} \mathfrak{d}_{nn'}$ charakterisieren, von denen die reellen Teile zu nehmen sind. Ein einzelnes Dipolmoment $\mathfrak{d}_{nn'}$ gibt eine Streustrahlungskomponente, die dem Übergang des Atoms in den Zustand n' unter Aufnahme eines Lichtquants $h\nu$ und Abgabe eines Quants $h\nu_{nn'}$ entspricht (Smekalsprünge). Demnach ist $\nu_{nn'} = \nu + \frac{E_n - E_{n'}}{h}$, wenn $E_{n'}$ allgemein der Energiewert des Zustandes n' ist. Diejenige Formel für $\mathfrak{d}_{nn'}$, welche die Streustrahlung in der Richtung s' bestimmt, ist[1])

1) Waller, Zeitschr. f. Phys. **51**, 213, 1928, Phil. Mag. V, 1228, 1927. Andere Streuformeln wurden von G. Wentzel (Zeitschr. f. Phys. **43**, 1 u. 778) 1927 gegeben, und zur Diskussion gewisser Seiten dieses Problems benützt.

Digitized by Google

$$\mathfrak{d}_{nn'} = -\frac{e^2}{4\pi m \nu \nu_{nn'}}\left\{\mathfrak{E}_0 \alpha_{nn'} + \frac{1}{mh}\sum_{n''}\left[\frac{(\mathfrak{E}_0\mathfrak{A}_{nn''})\,\mathfrak{B}_{n''n'}}{\nu_{nn''}+\nu} + \frac{\mathfrak{B}_{nn''}(\mathfrak{E}_0\mathfrak{A}_{n''n'})}{\nu_{n'n''}-\nu}\right]\right\} e^{2\pi i \nu_{nn'}t}, \quad (1)$$

wobei $\sum_{n''}$ eine Summation über sämtliche Zustände des Atoms angibt. Ferner ist dabei, wenn $\mathfrak{r}_j$ die Lagevektoren der einzelnen Elektronen des Atoms und $\mathfrak{p}_j$ die entsprechenden Impulse sind,

$$\alpha_{nn'} = \left(n\left|\sum_{j=1}^{N} e^{\frac{2\pi i}{c}(\nu_{nn'}\mathfrak{s}' - \nu\mathfrak{s})\mathfrak{r}_j}\right|n'\right)$$

$$\mathfrak{A}_{n'n''} = \left(n'\left|\sum_j \mathfrak{p}_j e^{-\frac{2\pi i \nu}{c}\mathfrak{s}\mathfrak{r}_j}\right|n''\right)$$

$$\mathfrak{B}_{n'n''} = \left(n'\left|\sum_j \mathfrak{p}_j e^{+\frac{2\pi i \nu_{nn'}}{c}\mathfrak{s}'\mathfrak{r}_j}\right|n''\right),$$

wobei wir die Diracsche Bezeichnung von Matrixelementen benutzt haben.

Für lange Wellen geht (1) in die Formel von Kramers und Heisenberg über. Die Vernachlässigungen, die bei der Ableitung von (1) gemacht worden sind, bewirken, daß die Streuformel nur für Wellenlängen, die nicht zu kurz sind, und für nicht zu schwere Atome Gültigkeit beanspruchen kann.

Die Berücksichtigung des kontinuierlichen Spektrums fordert gewisse (wesentlich formale) Modifikationen der Streuformel.

Die kohärente Streustrahlung wird durch das Dipolmoment $\mathfrak{d}_{nn}$ (mit $n' = n$) gegeben. In den praktisch wichtigsten Fällen, (wo $\nu >> \nu_k$, $\nu_k = K$-Absorptionskante des Atoms) genügt für $\mathfrak{d}_{nn}$ der abgekürzte Ausdruck

$$\mathfrak{d}_{nn} = -\mathfrak{E}_0 \frac{e^2}{4\pi m \nu^2}\alpha_{nn} e^{2\pi i \nu t}, \quad (2)$$

so daß $\alpha_{nn} = F$ gesetzt werden kann, wobei F der in der Theorie der Röntgeninterferenzen übliche F-Faktor ist. Ferner ergibt sich für dieses F die Formel

$$F = \int W(xyz) e^{\frac{2\pi i \nu}{c}(\mathfrak{s}'-\mathfrak{s})\mathfrak{r}} dx\,dy\,dz, \quad (3)$$

wobei $W(xyz)$ die quantenmechanische Wahrscheinlichkeit für das Auffinden irgendeines Elektrons des Atoms in der Volumeinheit beim Punkte xyz ist. Man erhält so einen direkten Anschluß an die klassische Regel zur Berechnung von F, welche von Debye u. a. angegeben wurde. Es ist nach (3) die quantenmechanische Verteilungsfunktion der Elektronen statt der klassischen einzuführen. Ferner ist wohl zu beachten, daß nur die kohärente Streustrahlung, und zwar nur für $\nu >> \nu_k$ sich aus dieser Verteilungsfunktion $W(xyz)$ berechnen läßt; für die gesamte Streustrahlung, die z. B. bei Streuung durch Gase beobachtet wird, gilt diese Regel nicht mehr.

Durch die von Hartree angegebene Annäherungsmethode zur Behandlung des Mehrelektronenproblems in der Quantentheorie erhält man einen angenäherten Ausdruck für die Verteilungsfunktion $W(xyz)$. Der Vergleich der so berechneten F-Werte mit denjenigen, die aus den Messungen von James und Firth durch möglichst genaue Berücksichtigung der Wärmebewegung der Kristallatome erhalten worden sind, hat eine sehr befriedigende Übereinstimmung zutage gebracht[1]). (Eine Abschätzung der in (2) weggelassenen Glieder im Ausdruck für $\mathfrak{d}_{nn}$ (d. h. derjenigen Glieder, welche in $\sum_{n''}$ eingehen) hat gezeigt, daß diese für den Vergleich mit jenen Messungen unwesentlich sind.)

Für genügend hohe Frequenz der einfallenden Strahlung besteht die Streustrahlung aus einer verbreiterten Comptonlinie, die durch Smekalsprünge des Atoms nach Zuständen des kontinuierlichen Spektrums zustande kommt. Die Verbreiterung steht in Beziehung zur quantenmechanischen Impulsverteilung im Ausgangszustand des Atoms (Phil. Mag. l. c.).

Neuerdings wurde aus der allgemeinen Streuformel eine angenäherte Formel für die Intensität der gesamten Streustrahlung angegeben[2]), welche im Falle der Streuung durch Argon numerisch ausgewertet wurde. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den experimentellen Resultaten von Herzog[3]) überein, dem es gelungen ist, genaue Messungen der Gesamtstreuung durch Argon auszuführen.

1) R. W. James, I. Waller und D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. (A) 118, 334, 1928.
2) I. Waller und D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. (A) **124**, 119, 1929.
3) G. Herzog, Helv. Phys. Acta II, 169, 1929. Zum Zwecke des Vergleichs mit diesen Messungen wurden von Prof. Hartree noch einige Punkte auf der theoretischen Kurve bestimmt.

V. M. Goldschmidt (Göttingen und Oslo), Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente.

Der Vortrag behandelt die Frage, welche Gesetzmäßigkeiten für das Mengenverhältnis der chemischen Elemente und für die Verteilungsweise der chemischen Elemente in irdischem und kosmischem Materiale bestimmend sind. Im Laufe der Entwicklungsgeschichte der Erde ist zunächst eine Sonderung der Elemente nach physikalisch-chemischen Affinitäts-Eigenschaften

Digitized by Google

eingetreten, gekennzeichnet durch die Entmischung des Erdballes in mehrere flüssige Phasen und eine Dampfphase und durch die Verteilungsweise der einzelnen Elemente entsprechend einem Verteilungs-Gleichgewichte zwischen diesen Phasen. Man kann in diesem Sinne siderophile, chalkophile, lithophile und atmophile Elemente unterscheiden, je nachdem ob dieselben vorzugsweise in die Eisenschmelze, in geschmolzenes Eisenmonosulfid, in Silikatschmelzen oder in die Dampfphase eintreten. Es wurde dies Verhalten besonders an den Beispielen der Palladium- und Platin-Elemente, sowie an den Elementen der Eisenfamilie erörtert. Später als die Trennung durch solche Verteilungsgleichgewichte zwischen amorphen Phasen tritt eine Trennung der Elemente ein, die durch fraktionierte Kristallisation von Schmelzflüssen und Gasphase bedingt wird. Hier kommt wiederum eine neue Art der Stoffsonderung in Betracht, für welche die Isomorphie-Beziehungen maßgebend sind. Die Größe der einzelnen Atomarten und Ionenarten bestimmt hierbei die Verteilungsweise der einzelnen Elemente. Bei der fraktionierten Kristallisation des Silikatschmelzflusses tritt eine Trennung in Elemente der Frühkristallisationen, der Hauptkristallisationen und der Restkristallisationen ein, letztere umfassen alle jene Elemente, deren Atome bzw. Ionen am stärksten in den Mutterlaugen des Schmelzflusses angereichert werden, also besonders große oder besonders kleine Kristallbausteine darstellen. Durch diesen Vorgang werden solche Elemente wie einerseits Beryllium, Bor, Lithium, anderseits Uran, Thorium, seltene Erdmetalle in den pegmatitischen Magmaresten, wie auch überhaupt in granitischen und syenitischen Gesteinen angereichert, und durch diese Anreicherung in spezifisch leichten Restmagmen und Restlaugen können solche, an sich besonders schwere Atomarten, wie Uran und Thorium in den allerobersten Teilen des Silikatmantels der Erde angesammelt werden.

Es wurde darauf hingewiesen, daß die geochemische Forschung in besonderem Maße der Röntgenphysik zu Danke verpflichtet sei, weil einerseits die röntgenspektrographischen Methoden der chemischen Analyse, anderseits die Bestimmung der Atom- und Ionen-Dimensionen an Kristallgittern grundlegendes Tatsachenmaterial für die heutige Geochemie geliefert haben.

Professor V. M. Goldschmidt gab in der Einleitung zu einem Colloquium am 5. Juli einen Bericht über die Ableitung der Atomradien und Ionenradien, die für die Raumerfüllung in Kristallgittern maßgebend sind und behandelte besonders die Frage, wie Art, Anzahl und Anordnungsweise der Nachbar-Atome die Raumbeanspruchung eines Atomes beeinflussen. In einer Reihe verschiedener Arten von Kristallgittern wird beobachtet, daß bei zunehmender Nachbaranzahl, also steigender Koordinationszahl, der Radius des einzelnen Atomes zunimmt.

F. Wever (Düsseldorf), Polymorphe Umwandlungen des Eisens in ihren Beziehungen zu den Atomradien[1].

Für eine Systematik der Eisenlegierungen auf atomphysikalischer Grundlage stellt der Polymorphismus des Eisens den geeigneten Ausgangspunkt dar: Die Legierungselemente lassen sich in ihrer Wirkung auf die polymorphen Umwandlungen in zwei Gruppen einteilen, von denen die erstere den Bereich der kubisch-flächenzentrierten γ-Modifikation erweitert, während die andere Gruppe die Stabilität des raumzentrierten α-Eisens erhöht und dementsprechend die Umwandlungen nach der Seite der γ-Phase verschiebt. In beiden Fällen ist eine weitere Unterscheidung dahin möglich, ob die Löslichkeit des Legierungselementes zu einer vollständigen Auswirkung seines Einflusses ausreicht, oder aber ob die Umwandlungslinien am Rande eines Gebietes heterogener Zustände endigen.

Es liegt nahe, die Ursache für das verschiedenartige Verhalten der Legierungselemente in ihrem Kristallbau zu vermuten. In der Tat gehört der überwiegende Teil der mit dem γ-Eisen isomorphen Elemente dem ersteren Typus und die mit dem α-Eisen isomorphen Elemente, soweit sie überhaupt löslich sind, dem letzteren Typus an. Damit scheint der nach den Erfahrungen über das Verhalten der Salze bei der Mischkristallbildung naheliegende Schluß, daß Zusätze die Stabilität der mit ihnen isomorphen Phase erhöhen, auch für metallische Systeme Gültigkeit zu besitzen. Bei näherer Kritik befriedigt diese Erklärung jedoch nur in den seltenen Fällen mit vollkommener Mischbarkeit; sie versagt vollkommen bei der großen Anzahl von Elementen, die mit keiner der beiden Eisenmodifikationen isomorph sind.

Eine eingehende Kritik der bisher vorliegenden Beobachtungen führt nunmehr zu der Feststellung, daß eindeutige Beziehungen zwischen dem Atomradius eines Elementes und seinem Einfluß auf das Eisen vorhanden sind: Die Ele-

1) F. Wever, Arch. Eisenhüttenwes. **2** (1928/29), S. 739; Naturwissensch. **17**, (1929), S. 304; F. Wever u. A. Heinzel, Mitt. K. W.-Inst. Eisenforsch. **11** (1929), demnächst.

Digitized by Google

mente des ersteren Typus finden sich ausnahmslos in der Nähe der Minima auf der Atomradienkurve, während die Elemente der letzteren Art auf den auf- bzw. absteigenden Ästen liegen und den Übergang zu den im Eisen unlöslichen Elementen mit sehr großen Atomradien vollziehen. Für das Verhalten der Metalle bei der Mischkristallbildung ist danach in erster Linie der Atomradius maßgebend.

R. de L. Kronig (Utrecht), Dispersionstheorie im Röntgengebiet.

Das Problem der Dispersion materieller Medien im Gebiete der Röntgenfrequenzen kann ebenso wie im Gebiete der optischen Frequenzen in zwei Teile zerlegt werden: 1. Die Untersuchung der von einem einzelnen Atom unter dem Einfluß einer ebenen, linear polarisierten, monochromatischen elektromagnetischen Welle ausgesandten Sekundärwellen; 2. die Bestimmung der Änderungen, welche die Sekundärwellen vieler Atome durch Interferenz in der Primärwelle erzeugen.

Der erste Teil des Problems hat durch Waller[1]) und durch Waller und Hartree[2]) für den Fall eines Atoms mit Z-Elektronen unter Vernachlässigung relativistischer Korrektionen eine ausführliche Behandlung erfahren. Diese Verfasser zeigen, daß die Sekundärwellen Kugelwellen sind, die teils dieselbe Frequenz haben wie die einfallende Welle (kohärente Streustrahlung), teils modifizierte Frequenzen (inkohärente Streustrahlung). Für die Dispersion kommt nur die kohärente Streustrahlung in Betracht, da nur sie imstande ist, die einfallende Welle durch Interferenz zu beeinflussen. Man beschreibt sie am zweckmäßigsten, indem man für jede Richtung ein mit der Frequenz der einfallenden Welle schwingendes Dipolmoment angibt, das nach der klassischen Strahlungstheorie eben das in der betreffenden Richtung vorhandene Strahlungsfeld erzeugen würde. Im Gegensatz zum Verhalten der Atome im Gebiete der optischen Frequenzen hängt dies Dipolmoment im Röntgengebiet wesentlich von der Richtung ab. Die oben genannten Verfasser geben Formeln für die Stärke des Dipolmoments als Funktion der Frequenz der einfallenden Welle und der Richtung, unter der die Sekundärstrahlung beobachtet wird.

Um den Einfluß vieler Atome auf die Primärwelle zu studieren, ist es im Röntgengebiet gestattet, den Brechungsindex aus der Phasenverschiebung zu berechnen, welchen die Primärwelle durch diejenigen Atome erleidet, deren Kerne innerhalb einer im Vergleich zur Wellenlänge dünnen, senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung konstruierten Schicht gelegen sind. Denn die Tatsache, daß der Brechungsindex dort sehr nahe gleich 1 ist, bedeutet ja, daß der auf dem Mitschwingen der Atome beruhende gegenseitige Einfluß aufeinanderfolgender Schichten in einem dicken Medium klein ist verglichen mit der Wirkung der Primärwelle. Zur Berechnung der Phasenverschiebung superponiert man die Kugelwellen der einzelnen Atome in genügendem Abstande von der Schicht zu einer ebenen Sekundärwelle. Dabei zeigt es sich, daß das elektromagnetische Feld in einem entfernten Punkte auch hier im wesentlichen herrührt von den Atomen, die innerhalb eines um den durch den Aufpunkt gehenden Strahl beschriebenen Kegels von sehr kleinem Öffnungswinkel in der Schicht gelegen sind. Dies gilt, obwohl, wie wir sahen, nicht mehr das Dipolmoment, welches die von den einzelnen Bezirken der Schicht zum Aufpunkt gelangenden Streustrahlung bestimmt, über die ganze Schicht konstant ist. Durch Superposition der ebenen Sekundärwelle und der Primärwelle und Bestimmung der Phasenverschiebung erhält man für den Brechungsindex n

$$2\delta = 2(1 - n) = -\frac{4\pi N \mathfrak{d}_0}{\mathfrak{E}},$$

wobei N die Zahl der Atome pro Volumeneinheit, $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke der Primärwelle und $\mathfrak{d}_0$ dasjenige Dipolmoment eines Atoms bedeutet, das die Streustrahlung in der Richtung der einfallenden Welle bestimmt.

Für Frequenzen ν der einfallenden Strahlung, die groß sind verglichen mit der Ionisierungsfrequenz ν_k der K-Elektronen folgt aus der Waller-Hartreeschen Formel mit einem Fehler von der Größenordnung $\frac{\nu_k}{\nu}$

$$2\delta = 2(1 - n) = \frac{Ze^2}{\pi m \nu^2},$$

wo e und m Ladung und Masse des Elektrons bedeuten. Dies Ergebnis stimmt überein mit demjenigen, das die klassische Theorie liefern würde, wenn alle Elektronen frei wären.

Wird ν vergleichbar mit den Frequenzen gewisser Elektronen im Atom, z. B. der K-Elektronen, so tritt anomale Dispersion auf. Derjenige Anteil von δ, der von den K-Elektronen herrührt, ist dann auf Grund der Waller-Hartreeschen Streuformel

$$2\delta_k = 2(1 - n_k) = \frac{c}{\pi^2}\int_{\nu_k}^{\infty} \frac{\alpha_k(\omega)\, d\omega}{\nu^2 - \omega^2},$$

1) J. Waller, Phil. Mag. **6**, 1228, 1927; Zeitschr. f. Phys. **51**, 213, 1928.

2) J. Waller und D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. *A* **124**, 119, 1929.

Digitized by Google

wobei c die Lichtgeschwindigkeit, $\alpha_k(\omega)$ den atomaren Absorptionskoeffizient bei der Frequenz ω, der von einer Ionisierung der K-Elektronen herrührt, bedeutet, und für das Integral der Cauchysche Hauptwert zu nehmen ist, falls $\nu > \nu_k$. Obige, schon früher vom Verfasser[1]) und von Kallmann und Mark[2]) aufgestellte Formel ergibt, wenn man für $\alpha_k(\omega)$ den angenäherten Ausdruck

$$\alpha_k(\omega) = \frac{C}{\omega^3}$$

einsetzt,

$$2\delta_k = 2(1 - n_k) = \frac{cC}{2\pi^2\nu^2}\left(\frac{1}{\nu_k^2} - \frac{1}{\nu^2}\lg\frac{\nu_k^2}{(\nu^2 - \nu_k^2)}\right).$$

Durch ältere Messungen von Prins[3]) und vor allem durch neue Messungen von Larsson[4]) ist sichergestellt, daß die Dispersionskurve in der Nähe der K-Kante verschiedener Elemente den durch obige Formel geforderten qualitativen Verlauf hat. Quantitative Abweichungen dürften auf der experimentell erwiesenen und auch theoretisch zu begründenden Unzulänglichkeit des für den Absorptionskoeffizienten verwendeten Ausdrucks beruhen.

Was den Absolutwert der Konstanten C anbelangt, sei auf eine Arbeit von Kramers und vom Verfasser[5]) verwiesen, was die mathematische Bedeutung des Zusammenhangs zwischen Dispersion und Absorption anbelangt auf eine Arbeit von Kramers[6]) und das Referat seines Vortrages auf diesem Kongreß.

1) R. de L. Kronig, Journ. Opt. Soc. Am. **12**, 547, 1926.
2) H. Kallmann und H. Mark, Ann. d. Phys. **82**, 585, 1927.
3) J. A. Prins, Zeitschr. f. Phys. **47**, 479, 1928.
4) A. Larsson, Dissertation Uppsala, 1929.
5) R. de L. Kronig und H. A. Kramers, Zeitschr. f. Phys. **48**, 174, 1928.
6) H. A. Kramers, Atti del Congr. Int. dei Fisici, Como 1927.

H. A. Kramers (Utrecht), Die Dispersion und Absorption von Röntgenstrahlen[1]).

Die Verwendung halb-klassischer, halb-quantentheoretischer Vorstellungen gestattet Aussagen über das analytische Verhalten des komplexen Brechungsexponenten in einem absorbierenden Medium als Funktion der Frequenz des einfallenden Lichtes.

Auf ein Atom falle eine ebene, linear polarisierte Lichtwelle mit dem elektrischen Vektor

$$E = R\,(Ae^{i\omega t})\ (R = \text{Reeller Teil}).$$

1) Vgl. Atti del Congresso Internazionale dei Fisici, Como. Sett. 1927.

Ist der Atomradius klein gegen die Wellenlänge des einfallenden Lichtes, so läßt sich das Atom durch einen Dipol vom Betrage

$$P = R\,(Be^{i\omega t})$$

darstellen. Der Polarisationskoeffizient

$$\zeta = \frac{B}{A} = \xi(\omega) + i\eta(\omega)$$

steht mit dem Brechungsexponenten n in der Beziehung

$$3\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 4\pi N\zeta, \tag{1}$$

wo N die Zahl der Atome pro Volumeneinheit bedeutet; dies geht für ein sehr verdünntes Medium ($n^2 \cong 1$) über in

$$n^2 = 1 + 4\pi N\zeta. \tag{1a}$$

Beim klassischen harmonischen Oszillator von der Ladung e, der Masse m und der Eigenfrequenz ω_1 ist

$$\zeta = \frac{e^2}{m}\frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\delta}; \quad \delta = \frac{2e^2\omega^3}{3mc^3} \tag{2}$$

und für ein Gas mit mehreren Absorptionsfrequenzen ω_k gilt

$$\zeta = \sum_k \frac{e^2}{m}\frac{f_k}{\omega_k^2 - \omega^2} \tag{3}$$

für diejenigen Spektralgebiete, wo keiner der Werte $\omega_k - \omega$ sehr klein ist.

Für den Atomabsorptionskoeffizienten (d. i. die Fläche, auf die ebensoviel Energie des Lichtes fällt, wie von einem Atom absorbiert wird), gilt

$$a = -\frac{4\pi\omega}{c}\eta. \tag{4}$$

Nimmt man nun zwischen der „Stärke" f_k eines Oszillators und der Gesamtabsorption der von ihm herrührenden Absorptionslinie

$$a_k = \int_0^\infty \alpha_k(\omega)\,d\omega$$

die Beziehung

$$f_k = \frac{mca_k}{2\pi^2e^2} \tag{5}$$

an, so liegt es nahe, für Gebiete kontinuierlicher Absorption die Formel (3) zu verallgemeinern durch

$$\zeta(\omega) = \frac{c}{2\pi^2}\int_0^\infty \frac{\alpha(\omega')\,d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}. \tag{6}$$

Unter Verwendung von (2) folgt aus (5) für den klassischen Oszillator $f_k = 1$, während dies nach der Quantentheorie nicht mehr gilt.

Digitized by Google

Das Integral (6) ist stets reell; man wird daher annehmen müssen, daß es nicht sowohl ζ selbst, als seinen reellen Teil ξ darstellt. Nimmt man ferner an:

$$\xi(-\omega) = \xi(\omega);\ \eta(-\omega) = -\eta(\omega),$$

so folgt aus (6) mit Verwendung von (4)

$$\xi(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\gamma(\omega')\, d\omega'}{\omega - \omega'}. \qquad (7)$$

Dabei bedeutet $\int$, daß der Cauchysche Hauptwert

$$\int_{-\infty}^{+\infty} = \lim_{\varepsilon \to 0} \left(\int_{-\infty}^{\omega - \varepsilon} + \int_{\omega + \varepsilon}^{+\infty} \right)$$

zu nehmen ist, um die Singularität für $\omega = \omega'$ zu vermeiden.

Die bekannte mathematische Relation (7) läßt die Umkehrung

$$\eta(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\xi(\omega')\, d\omega'}{\omega - \omega'}$$

zu und gibt an, daß die Funktion

$$\zeta = \xi(\omega) + i\eta(\omega)$$

des komplexen Argumentes ω in der unteren Halbebene regulär ist.

Dies gestattet die Anwendung für einen einfallenden Wellenzug, bei dem gelten möge

$$E = R[f(t)\, e^{i(a - ib)t}],$$

$$b > 0,\ f(t) = \begin{cases} 1 & \text{wenn } t < T \\ 0 & ,, \quad t > T > 0. \end{cases}$$

Nimmt man seine Fourierzerlegung vor und beachtet die Regularität von ξ in der unteren Halbebene, so folgt für $t < T$ für die Polarisation

$$P = R[\zeta(a - ib)\, e^{i(a - ib)t}],$$

d. h. man kann auch für komplexe Werte der Frequenz einen Polarisationskoeffizienten definieren, der endlich bleibt, wenn es sich um Wellen handelt, deren Amplitude mit der Zeit anwächst.

Dasselbe wie von ζ gilt von der Regularität des Brechungsindex n, solange man sich im Gültigkeitsbereich von (1a) befindet; dagegen gilt dies nicht mehr, wenn man die Beziehung (1) der Lorenz-Lorentzschen Formel zugrunde legt.

H. Geiger und W. Müller (Kiel), Demonstration des Elektronenzählrohrs.

Dieses Meßinstrument besteht aus einem Metallrohr, in dem axial ein mit einer halbisolierenden Schicht, z. B. einer Oxydhaut überzogener Draht ausgespannt ist. Legt man zwischen Rohr und Draht ein elektrisches Feld geeigneter Stärke, so kann jedes Elektron, an welcher Stelle und in welcher Richtung es das Rohr auch durchsetzen mag, infolge der einsetzenden hohen Stoßionisation elektrometrisch oder nach Verstärkung auch akustisch nachgewiesen werden. Es wurden zuerst Versuche mitgeteilt, aus denen hervorgeht, daß das Zählrohr wirklich jedes einzelne Elektron registriert und daß Gasdruck, Spannung und Rohrgröße innerhalb weiter Grenzen variiert werden können, ohne das quantitative Arbeiten des Rohres zu beeinträchtigen. Als Beispiel für die hohe Empfindlichkeit des Zählrohrs wurde die γ-Strahlung eines kleinen Stückes Pechblende akustisch demonstriert. Inwieweit das Zählrohr in bezug auf γ-Empfindlichkeit die gewöhnlichen Ionisationsmethoden übertrifft, geht wohl am besten daraus hervor, daß nach Messungen von Neufeldt Radiumpräparate von 10^{-5} bis 10^{-6} mg Radiumgehalt noch auf einige Proz. genau dosiert werden können, während bei den bisher hierfür angewandten Methoden 10^{-3} mg Radium die untere Grenze bilden. Allerdings erfordern solche Messungen die Ausführung langer Zählreihen. Um dies zu vereinfachen, wurde zur mechanischen Addition der einzelnen Strahlen mittels eines Zählwerks übergegangen. Ein solches Zählwerk wurde in episkopischer Projektion im Betrieb vorgeführt.

Im einzelnen ist über die hier mitgeteilten Versuche in dieser Zeitschrift bereits (**30**, 489, 1929) berichtet worden.

R. Swinne (Berlin-Siemensstadt), Röntgenspektrum und chemische Bindung.

H.-Th. Meyer hat an *Br* (Ordnungszahl $Z = 35$) in Bromaten Strukturlinien in der Absorptionskante der Röntgen-*K*-Serie aufgefunden, welche sich bei *Br* in Alkalibromiden nicht finden (Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **7** II, 101, 1929). Qualitativ stimmt dieser Befund mit den älteren in der *K*-Serie an Verbindungen der Elemente bis zu *Fe* (Z = 26) überein. Diese und ähnliche Erfahrungen werden vom Standpunkt des Einflusses der Bindungsart auf die Elektronenbesetzung und damit auch auf die Röntgenterm-Ausbildung betrachtet; Alkalibromide sind polare Salze, das *Br* aber im Bromat-Ion wird als unpolar gebunden angesehen. Es wird gezeigt, daß die Heranziehung der quantenmechanischen Resonanztheorie der unpolaren Verbindungen von W. Heitler und F. London (Zeitschr. f. Phys. **44**, 455, 1927 und später) andere Folgerungen für die Ausbildung der Elektronenteilgruppen in diesen Verbindungen

Digitized by Google

liefert als die ältere Ionentheorie der Bindungen nach W. Kossel. So in der K-Serie oberhalb $Z = 14$; nach der Kosselschen Auffassung wäre z. B. das Cl in den Perchloraten ein Cl..... Ion mit einer Ne-ähnlichen Elektronenanordnung, demnach ohne Ausbildung der M_{I}- und $M_{II, III}$-Elektronenteilgruppen, welche das neutrale Cl im normalen Zustande aufweist. Nach der Theorie von London wäre aber zu erwarten, daß bei diesem Verbindungszustand des unpolar siebenwertigen Cl-Atoms in Perchloraten nicht nur die M_{I}- und die $M_{II, III}$-Teilgruppen, sondern auch die $M_{IV, V}$-Teilgruppen teilweise besetzt sind (vgl. R. Swinne, Chem. Kalender **50**, III, 63, 1929). Bei Br wären es die entsprechenden N-Teilgruppen. Während nun polare Verbindungen mit Edelgas — ähnlichen oder sonst vollständig abgeschlossenen Ionen keine Feinstrukturlinien in den Röntgenabsorptionskanten aufweisen, finden sich solche bei unpolaren Verbindungen mit unvollständig besetzten Elektronengruppen. B. Ray und P. C. Mahanti (Nature **123**, 528, 1929) führen das von A. E. Lindh und anderen festgestellte Fehlen von Feinstrukturkanten bei Metallen auf deren Aufbau aus Metallionen und freien Elektronen zurück. In diesem Sinne würde man die von G. A. Lindsay und H. R. Vorhees (Phil. Mag. (7), **6**, 910, 1928) gefundenen Feinstrukturkanten bei metallischem Fe und bei Fe-Verbindungen mit deren „gebundenen Außenelektronen" (vgl. R. Swinne, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **7** II, 89, 1929) verknüpfen können.

P. Debye[1]) (Leipzig), Interferometrische Messungen am Molekül.

Fallen auf ein mehratomiges Molekül Röntgenstrahlen, so hat man wie bei der Streuung an Kristallen in verschiedenen Richtungen Maxima und Minima der Intensität des gestreuten Röntgenlichtes zu erwarten, die durch Interferenz der Streustrahlung an den einzelnen Atomen entstehen; infolge der verhältnismäßig kleinen Zahl der streuenden Atome werden freilich die Maxima viel weniger scharf ausfallen, wie bei einem Kristall.

Es wurden schon früher Versuche an Flüssigkeiten unternommen, um diese Erscheinung nachzuweisen, jedoch ohne Erfolg, da sie dort infolge der dichten Lagerung der Moleküle durch die Interferenz der Streustrahlung der verschiedenen Moleküle überdeckt wird. Um diese Flüssigkeitsinterferenzen zu eliminieren, ist man dazu übergegangen, die Zerstreuung an Gasen oder Dämpfen zu beobachten; es läßt sich zeigen, daß dann die zu eliminierende Streustrahlung nur eine relative Intensität von der Größenordnung: Verhältnis des von den Molekülen eingenommenen Volumens zum gesamten Gasvolumen hat und allfällige Interferenzfiguren praktisch nur innermolekularen Interferenzen zugeschrieben werden können. Dabei mitteln sich bei der verschiedenen räumlichen Orientierung der Moleküle die Maxima und Minima des Einzelmoleküls nicht etwa vollständig heraus. Vielmehr ist z. B. im Falle lauter gleicher streuender Atome im Molekül die Intensität der Streustrahlung im wesentlichen proportional

$$\sum_i \sum_j \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}} \quad \text{mit} \quad x_{ij} = 4\pi \frac{l_{ij}}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2}, \qquad (1)$$

wo λ die Wellenlänge, Θ den Winkel zwischen Sekundär- und Primärstrahl und l_{ij} den Abstand zweier Atome im Molekül bedeutet, die mit den Zahlen i, j numeriert sind. Sind die Atome in den Ecken eines regulären Tetraeders mit der Kantenlänge a angeordnet, so wird der obige Ausdruck

$$4\left(1 + 3\frac{\sin x}{x}\right) \quad \text{mit} \quad x = 4\pi \frac{a}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2} \qquad (2)$$

und man hätte die ersten beiden Maxima bei solchen Winkeln Θ zu erwarten, für die nahezu

$$x = \frac{5\pi}{2} \quad \text{bzw.} \quad x = \frac{9\pi}{2}. \qquad (3)$$

Zunächst wurde die Streuung an Luft untersucht. Hier würde für die zweiatomigen Stickstoffmoleküle nach (1) die Intensität proportional

$$z\left(1 + \frac{\sin x}{x}\right),$$

d. h. man hätte auch hier verwaschene Maxima und Minima zu erwarten, während sich solche tatsächlich auf den Aufnahmen nicht vorfanden. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß in (1) der Wärmebewegung der Atome gegeneinander, sowie ihrer räumlichen Ausdehnung nicht Rechnung getragen wurde, die beide im Sinne einer Verwischung der Interferenzerscheinung (1) wirken.

Besonders aussichtsreich schien das Experiment für das Molekül des Tetrachlorkohlenstoffs (CCl_4), wo nach den Erfahrungen der Chemie die hauptsächlich streuenden Cl-Atome in den Ecken eines regulären Tetraeders liegen und demnach die Formel (2) Gültigkeit beansprucht. Hier konnte tatsächlich zunächst das erste und dann nach einer verbesserten Methode, bei der für sämtliche Winkel Θ ein gleich großes Gasvolumen zur Beobachtung wirksam ist, auch das

1) Vgl. P. Debye, L. Bewilogua und F. Ehrhardt, Physik. Zeitschr. **30**, 84, 1929.

Digitized by Google

zweite der nach (3) zu erwartenden Maxima festgestellt werden. Ihre Lage wurde photometrisch ermittelt und man erhält daraus nach (2) für den Abstand zweier *Cl*-Atome

$$a = 3,1 \text{ Å},$$

was auf Grund anderweitiger Kenntnis über den Raumbedarf der *Cl*-Atome bedeutet, daß sich diese im CCl_4-Molekül gerade ungefähr berühren. Das Verhältnis der Sinus der halben Ablenkungswinkel ist 5 : 9, was der Beziehung (3) entspricht.

Es wurde nun untersucht, wie sich das Interferenzbild verändert, wenn man nacheinander im CCl_4-Molekül die *Cl*- durch sehr wenig streuende *H*-Atome ersetzt. Man stellt fest, daß hierbei erst das zweite, dann das erste der oben besprochenen Maxima verschwindet. Ferner ergibt sich in Übereinstimmung mit den aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten berechneten Dipolmomenten für den Abstand a der *Cl*-Atome in den folgenden Molekülen:

	Θ_1	Θ_2	a
CCl_4	36^0	66^0	3,1 Å
$CHCl_3$	33^0	63^0	3,4 „
CH_2Cl_2 . . .	28^0	—	3,9 „

Θ_1 und Θ_2 sind die Winkel, unter denen nach den Beobachtungen die beiden Maxime von (3) bei Verwendung der Kupfer-K_α-Linie ($\lambda = 1{,}54$ Å) auftreten. Das zweite Maximum ist bei CH_2Cl_2 nicht mehr feststellbar.

Zur Bestätigung wurden noch Aufnahmen mit anderer Wellenlänge gemacht und die erwartete Verschiebung der Maxima mit der Wellenlänge festgestellt. Außerdem wurde mit anderen Dämpfen gearbeitet und auch hier Interferenzmaxima gefunden, wenn sie auf Grund des stereochemischen Bildes des Moleküls zu erwarten waren.

J. A. Prins (Groningen), Flüssigkeitsinterferenzen.

Um uns klar zu machen, wie die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten zustande kommt, wollen wir die Erscheinung vergleichen mit der Beugung in Kristallpulvern. Bekanntlich besteht das Beugungsbild in diesem Fall aus scharfen Linien, deren Lage durch die Anordnung der „Moleküle" im Kristallgitter bestimmt wird, während für die Intensität als zweiter Faktor die innere Struktur der Moleküle in Frage kommt. Bei der Beugung in Flüssigkeiten sind nun dieselben zwei Faktoren in ähnlicher Weise betätigt. Anstatt scharfer Linien bekommt man in diesem Fall jedoch eine oder mehrere breite Banden. Dies hat seinen Grund darin, daß in Flüssigkeiten die Anordnung der Moleküle nicht so streng regelmäßig ist wie in Kristallen. Eigentlich kann sogar von einer bestimmten Anordnung nicht die Rede sein, sondern nur von einer Art mittleren Anordnung. Diese kann nun in allen Fällen mathematisch zum Ausdruck gebracht werden durch eine Verteilungsfunktion $g(r)$ für die gegenseitige Entfernung r der Moleküle. Für das folgende ist nun die Bemerkung richtig, daß — falls die innere Struktur der Moleküle bekannt ist — die Kenntnis der Funktion $g(r)$ genügt, um das Beugungsbild zu berechnen und umgekehrt (beides durch eine Art Fourieranalyse).

Leider sind bis jetzt weder Theorie noch Experiment genügend fortgeschritten, um einen dieser beiden Wege konsequent zu verfolgen. Doch dürften die folgenden Beispiele (nach eigenen Experimenten) genügend zeigen, daß man in dieser Weise einen richtigen Einblick gewinnt, auch wenn man sich vorläufig noch mit Schätzungen anstatt genauer Rechnungen begnügen muß.

1. Quecksilber. Weil im festen Zustande die Moleküle fast kugelförmig und hexagonal dichtgepackt sind, setzen wir für die Flüssigkeit eine g-Funktion an, die gewonnen wird durch mitteln und glätten der uneigentlichen g-Funktionen, welche den beiden vollständig dichten Packungen (hexagonale und kubische) entsprechen. Das zu dieser g-Funktion berechnete Beugungsbild zeigt drei aufeinander folgende Maxima, deren Intensität mit der Reihenfolge stark abnimmt. Das Experiment steht hiermit in vollem Einklang. Zu bemerken ist, daß in diesem Fall alle drei Maxima von der Anordnung, nicht von der inneren Struktur der Moleküle herrühren.

2. Kohlenstofftetrachlorid. Um das theoretische Beugungsbild zu gewinnen, gehen wir anfangs vor wie im vorhergehenden Fall. Dann müssen wir weiter noch die innere Struktur des CCl_4-Moleküls berücksichtigen. Wir stützen uns hierbei auf das auch von Debye benutzte Tetraedermodell und gewinnen dann schließlich ein Beugungsbild mit drei aufeinanderfolgenden Maxima, von denen übrigens in diesem Fall nur das erste von der Anordnung die weiteren von der inneren Struktur der Moleküle herrühren. Das experimentelle Bild zeigt hiermit befriedigende Übereinstimmung. Eine geringe Unstimmigkeit betreffend der Lage des dritten Maximums muß näher nachgeprüft werden.

3. Verschiedene Flüssigkeiten. Aus den vorhergehenden Beispielen erhellt, wie man im allgemeinen zu verfahren hat. Allerdings muß in Frage gestellt werden, ob man berechtigt ist,

Digitized by Google

für alle Flüssigkeiten eine universelle g-Funktion wie die im vorhergehenden aus den dichten Packungen hergeleitete, zu verwenden. Im Gegenteil scheint es, als ob bei verschiedenen Flüssigkeiten sich individuelle Unterschiede in der g-Funktion zeigen, welche im allgemeinen in derselben Richtung liegen wie die Unterschiede in den Kristallgittern der bezüglichen festen Körper.

4. Wasser. Bei dieser und anderen „assoziierenden" Substanzen findet sich unterhalb des Hauptmaximums beträchtliche Intensität, die in Beziehung gesetzt wird zu den Assoziationskräften.

5. Lösungen. Bei Lösungen schwerer Substanzen in leichten Lösungsmitteln gibt das Beugungsbild Aufschluß über die Verteilung (g-Funktion) der gelösten Substanz. Wenn die Moleküle dieser letzteren etwa $^1/_4$ oder weniger des Gesamtvolums beanspruchen, muß man hier im wesentlichen dasselbe Bild erwarten wie bei Gasen. Dies ist experimentell bestätigt bei einer Lösung von CCl_4 in CH_3OH und in ähnlichen Fällen. Dagegen zeigen Lösungen von LiJ, $LiBr$, KJ usw. in H_2O abweichendes Verhalten insofern, als auch bei Verdünnungen von 1 : 5 bis 1 : 20 die Intensität bei kleinen Winkeln geringer ist als bei größeren. Dies läßt sich erklären aus den abstoßenden elektrostatischen Kräften zwischen den Anionen, deren Anordnung infolge der hohen Atomnummer den einzigen maßgebenden Faktor für das Beugungsbild liefert. Obendrein folgt aus den Bildern, daß die Anordnungen der Jodionen und der Bromionen untereinander verschieden sind.

H. Mark und G. v. Susich (Ludwigshafen), Neue Messungen über die Linienbreite der Röntgenstrahlen. (Vorgetragen von H. Mark.)

Es wird zunächst die elementare Theorie des doppelten Spektrometers gegeben, welches prinzipiell eine Trennung der durch die Kristallreflexion bzw. durch den Mosaikfehler bedingten Breite von der wahren spektralen Linienbreite gestattet. Aus der Formel zur Berechnung der letzteren geht aber hervor, daß es für genaue Messungen trotzdem notwendig ist, möglichst gute Kristalle zu verwenden. Schon vor längerer Zeit waren gemeinsam mit W. Ehrenberg Linienbreite-Messungen mit Diamant bzw. Calcit durchgeführt worden. In der letzten Zeit wurde nun ein besonders präzises, doppeltes Spektrometer aufgestellt, welches beim zweiten Kristall Drehungen bis zu 0,2 Sekunden abzulesen gestattet. Als besonders geeignete Reflektoren wurden Spaltflächen von Topasen erkannt.

Mit diesem Instrument lassen sich nun zweierlei Arten von Untersuchungen anstellen: Das Studium der Mosaikstruktur von Kristallen und die Messung der natürlichen Linienbreite bzw. der Feinstruktur von Röntgenlinien. In beiden Richtungen wurden Versuche unternommen und besonders gute Flächen von Calcit, Cerussit, Quarz und Topas untersucht. Es zeigte sich, daß besonders bei weichen Kristallen (Calcit) die ideale Kristallstruktur gegen äußere Einwirkungen außerordentlich empfindlich ist. Calcite werden bei dauerndem Gebrauch durch chemische Einwirkung der in der Luft enthaltenen Säuren, zum Teil auch durch die Wirkung der Röntgenstrahlen selbst sowie durch Temperaturschwankungen etwas schlechter. Es kommt vor, daß die Mosaikstruktur von einer Verwachsung begleitet ist, so daß bei Reflexion an einer solchen Fläche zwei nahe beieinander liegende Maxima entstehen.

Bei der Vermessung der spektralen Breite von Röntgenlinien wurden zunächst die älteren Ergebnisse bestätigt. Die Linienbreite der K-Serie nimmt in $\Delta\lambda$ gemessen, mit steigender Ordnungszahl kontinuierlich ab, was wohl mit dem Auger-Effekt in Zusammenhang zu bringen ist. Bei der Feinuntersuchung der Molybdän-K-Serie konnte die von Davis und Purks beschriebene Feinstruktur und Spannungsabhängigkeit bisher nicht reproduziert werden.

H. Kallmann (Berlin), Nachweis langsamer Elektronen mit Hilfe des Geigerschen Zählers und Untersuchung der aus dünnen Schichten ausgelösten Photoelektronen. (Nach Versuchen gemeinsam mit H. v. Hornbostel) (Kaiser Wilhelm Institut f. physik. u. Elektro-Chemie in Berlin-Dahlen.)

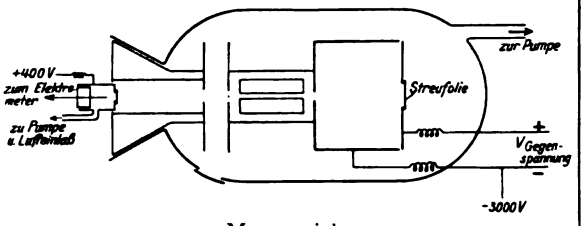
Um die durch Elektronenstoß und weiche Röntgenstrahlung aus sehr dünnen Schichten (einatomigen Schichten) ausgelösten langsamen Elektronen zu messen und ihre Geschwindigkeit zu bestimmen, bedurften wir eines möglichst empfindlichen Meßgerätes. Wir versuchten hierzu einen Geigerschen Zähler zu benutzen. Folgende Anordnung erwies sich zur Intensitäts- und Geschwindigkeitsbestimmung von Elektronen von 0—2000 Volt Energie als sehr brauchbar.

Die Elektronen wurden im Vakuum, nachdem ihre Geschwindigkeit bestimmt war, durch ein elektrisches Feld beschleunigt und durch eine dünne Folie in den Zähler hineingeschossen. Der mit Luft von 1 cm Druck gefüllte Zähler war gegen das Vakuum durch eine Zaponlackfolie von $^1/_{10}$ bis $^2/_{10}$ μ Dicke abgeschlossen. Damit die Elektronen die Folie durchdringen und im Zähler noch zur Wirkung kamen, mußten sie

Digitized by Google

etwa auf 3000 Volt beschleunigt werden. Um ein zu starkes Auseinanderlaufen der Elektronen und damit einen starken Intensitätsverlust zu vermeiden, wurde die ganze Apparatur (siehe Fig.) in ein Magnetfeld von einigen 100 Gauß gebracht und die Elektronen um die Kraftlinien aufgewickelt, so daß sie sich nur parallel zu den magnetischen Kraftlinien fortbewegten.

In dieser Apparatur läßt sich nun auch die Geschwindigkeitsmessung sehr einfach dadurch



→ Magnetrichtung.

bewirken, daß man die Elektronen, bevor sie beschleunigt werden, durch ein Gegenfeld verzögert und man so die Zahl aller derjenigen Elektronen mißt, die eine Geschwindigkeit, kleiner als V Volt besitzen (V-Verzögerungspotential). Das Auftreten von Elektronen mit einer neuen Geschwindigkeit macht sich dann als Knick in der Intensitätskurve bemerkbar. Im allgemeinen ist die Gegenfeld-Methode zur Geschwindigkeitsmessung nicht gut geeignet, weil die Elektronen, wenn sie bis auf wenige Volt gebremst sind, auseinander laufen und die Knicke in den Kurven unscharf werden. Hier ist das nicht der Fall, da die Elektronen durch das Magnetfeld zusammengehalten werden. In der Figur ist links der Geigersche Zähler zu sehen; zwischen den beiden vertikalen Platten werden die Elektronen beschleunigt; der Raum in dem die Geschwindigkeit der von der Streufolie ausgelösten Elektronen bestimmt wird ist von dem Beschleunigungsraum durch eine mehrere Zentimeter tiefe Blende getrennt.

Wir haben nun unsere Anordnung geeicht; es ergab sich, daß wenigstens 30 Proz. aller Elektronen gezählt werden; wir konnten also einen Strom langsamer Elektronen von 10^{-20} Amp. noch messen.

Die Prüfung der Geschwindigkeitsmessung ergab sehr scharfe Knicke, so daß ihre Bestimmung auf 1 Proz. genau oder noch besser möglich war.

Mit dieser Anordnung wurde die durch weiche Röntgenstrahlen in Magnesium hervorgerufene Elektronenemission untersucht und der Energieverlust, den die Elektronen beim Durchzug durch wenige Atomschichten erleiden, bestimmt.

Ein Nachteil der Methode besteht darin, daß nur die gesamte Zahl aller Elektronen mit einer Energie von 0 bis V Volt direkt bestimmt werden konnte. Diesen Mangel haben wir dadurch behoben, daß wir hinter dem Verzögerungsfeld noch ein elektrisches Feld senkrecht zum Magnetfeld anbrachten. In diesem werden die Elektronen senkrecht zum Elektrischen- und Magnetfeld abgelenkt, und zwar umgekehrt proportional zu ihrer Geschwindigkeit parallel zum Magnetfeld also am stärksten die Elektronen mit nur wenigen Volt Energie. Dann kann man es so einrichten, daß in das Beschleunigungsfeld und damit in den Zähler nur Elektronen gelangen, die nach dem Durchlaufen des Verzögerungsfeldes noch eine Geschwindigkeit (parallel zum Magnetfeld) zwischen z. B. 5 und 6 Volt besitzen (man kann natürlich andere und auch noch engere Bereiche wählen). Man mißt dann mit dieser Anordnung in der Tat nur noch Elektronen, deren ursprüngliche Energie z. B. zwischen $V+5$ Volt und $V+6$ Volt lag. Wir haben damit eine richtige Elektronenspektroskopie erreicht, die der üblichen Anordnung an Genauigkeit nicht nachsteht, aber erheblich empfindlicher ist.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Bemerkungen zur Langmuirschen Sondentheorie.

Von R. Seeliger.

Die von Langmuir entwickelte Theorie der Vorgänge an Sonden, die in Trägerwolken (Plasma) eingetaucht sind, setzt voraus, daß die auf die Sonde zuströmenden Ladungsträger innerhalb der um die Sonde liegenden Raumladungsschicht keine unelastischen Zusammenstöße mit den Gasmolekülen erleiden und daß weder in der Schicht noch aus der Oberfläche der Sonde neue Ladungsträger erzeugt werden. Ist das Potential der Sonde groß gegen die thermische Voltenergie der Ladungsträger im Plasma, so daß man die Eintrittsenergie der Träger in die Raumladungsschicht vernachlässigen darf, so gilt dann — im einfachsten Fall einer ebenen, genügend großen Sonde — die folgende Beziehung zwischen dem Sondenpotential V, der Sondenstromdichte j und der Dicke d_0 der Raumladungsschicht

$$d_0^2 = C\frac{V^{3/2}}{j}\left(C = \sqrt{\frac{2e}{M}}\Big/ 9\pi\right) \qquad (1)$$

Digitized by Google

in der alle eingehenden Größen der unmittelbaren Messung zugänglich sind, so daß ein Vergleich zwischen Theorie und Erfahrung und damit eine Probe auf die Richtigkeit der genannten Voraussetzungen möglich ist. Langmuir hat in seinen grundlegenden Arbeiten die Gültigkeit der Gl. (1) für Sonden in der positiven Säule des Quecksilber-Vakuumbogens erwiesen, und zwar hinauf bis zu Sondenpotentialen von der Größenordnung 1000 Volt; Dällenbach und Mitarbeiter[1]) konnten sogar bis hinauf zu 3000 Volt in Quecksilberdampf kein Anzeichen für die Auslösung von Elektronen aus negativen Sonden finden. Abweichungen, die neuerdings insbesondere für Entladungen in Neon gefunden worden sind, konnten von Morse und Uyterhoeven[2]) erklärt werden durch die Annahme, daß in der Raumladungsschicht neue Ladungsträger gebildet werden; die Diskussion der verschiedenen hier denkbaren Möglichkeiten ließ eine Photojonisation metastabil angeregter Atome als die wahrscheinlichste erkennen. Die Abweichungen liegen in dem Sinn, daß (für negative Sonden, positive Ionenströme zur Sonde) die Stromdichte größer oder die Dicke der Raumladungsschicht kleiner ist, als es der Gl. (1) entsprechen würde.

Es liegt nun nahe, mit den Annahmen und Erfahrungen, die man im Rahmen der Langmuirschen Theorie gemacht hat, einen anderen Komplex von theoretischen Vorstellungen und Erfahrungen zu vergleichen, der es zu tun hat mit den Vorgängen an der Kathode einer jeden Glimmentladung gewöhnlicher Art. Auch hier liegt letzten Endes vor einer (negativen) Sonde, der Kathode, eine Raumladungsschicht, in der ganz wie nach Langmuirs Theorie das ganze Sondenfeld abgesättigt ist, d. h. in der die gesamte Potentialdifferenz der Sonde gegen den Entladungsraum konzentriert und an deren äußerer Grenze die Feldkraft vernachlässigbar klein ist. Aber andererseits werden nach allen bisherigen und bereits recht gut begründeten Theorien des Kathodenfalls aus der Sondenoberfläche Elektronen durch Ionenstoß befreit, und zwar noch herab bis zu Kathodenpotentialen von der Größenordnung 100 Volt (normaler Kathodenfall). Die Dicke der Raumladungsschicht ist zudem nicht mehr unabhängig von der Gasdichte, sondern nimmt mit zunehmender Dichte ab, sie umfaßt ferner eine ganze Reihe von mittleren freien Trägerweglängen und man ist gezwungen anzunehmen, daß auch im Gas der Raumladungsschicht neue Träger durch Stoß gebildet werden. Es sind also einige grundsätzliche Verschiedenheiten zwischen dem Mechanismus der Langmuirschen Raumladungsdunkelräume und des Kathodendunkelraumes zu verzeichnen, die aufzuklären sind, und es fehlt auch noch eine befriedigende Abgrenzung der beiderseitigen Entladungsformen gegeneinander und eine Diskussion der Frage, wie und ob die „Langmuir-Entladungen" in die „Glimmentladungen" übergehen können. Zugleich wird nun auch eine Frage wieder aktuell, die man — und dies wie es schien mit Recht — bereits als erledigt hatte betrachten können, nämlich die Frage, ob man grundsätzlich zu unterscheiden habe zwischen Entladungen bei „tiefen" und bei „hohen" Drucken.

Zunächst muß man sich klar machen, welche Größen in Langmuirs Theorie als die unabhängigen Variabeln zu betrachten sind und welche Rolle die Gasdichte spielt, die ja in der Ableitung der Gl. (1) explizite überhaupt nicht vorkommt. Als vorgegeben und durch die äußeren Entladungsbedingungen festgelegt sind zu betrachten V und j, das letztere insbesondere als die Dichte des Trägerdiffusionsstromes (ungerichteten Stromes) an die äußere Begrenzung der Raumladungsschicht. Die Dicke d ist also die einzige frei verfügbare Größe, die sich dann eben — vorausgesetzt, daß die anfangs genannten Bedingungen erfüllt sind — eindeutig durch die Gl. (1) bestimmt einstellt, unabhängig vor allem von der Gasdichte. Von jenen Bedingungen werden die beiden, daß das ganze V in der Schicht liegt und dV/dx an der Schichtgrenze verschwindet, sich von selbst erfüllen; denn der Aufbau der Schicht ist erst vollendet, wenn diese Bedingungen erfüllt sind. Die weitere Bedingung, daß in der Schicht keine energieverzehrenden Zusammenstöße erfolgen, ist davon ganz unabhängig. Sie kann nur erfüllt werden und wird erfüllt, d. h. die Gl. (1) gilt, wenn die Gasdichte so klein ist, daß die mittlere freie Trägerweglänge groß ist gegen das nach Gl. (1) berechnete d. Es gehört also zu jedem vorgegebenen Wertepaar V, j eine Gasdichte, unterhalb welcher die Gl. (1) mit steigender Genauigkeit erfüllt ist. Allerdings ist dies überhaupt nur angenähert möglich. Denn wenn die Trägerwolke vor der Sonde nicht sehr wenig ausgedehnt ist, müssen alle aus größerer Tiefe der Wolke kommenden Träger nach der bekannten Verteilungsformel für die Weglängen auch in der Schicht zusammenstoßen. Man sollte deshalb jene Gasdichtebedingung genauer so fassen, daß die überwiegende Mehrzahl der Träger so wenig oft in der Schicht

1) W. Dällenbach, E. Gerecke u. E. Stoll, Physik. Zeitschr. **26**, 10, 1925; vgl. dazu J. v. Issendorff, Wiss. Veröffentl. d. Siemens-Konzerns, IV 1 (1925), S. 160.

2) P. M. Morse u. W. Uyterhoeven, Phys. Rev. **31**, 827, 1928; W. Uyterhoeven, Proc. Nat. Acad. **15**, 32, 1929.

Digitized by Google

zusammenstößt, daß der gesamte Energieverlust klein ist gegen den Energiegewinn im Schichtfeld. Weiterhin erkennt man, daß — keine Trägerneubildung in der Schicht oder an der Sondenoberfläche vorausgesetzt — der nach Gl. (1) berechnete Wert d_0 von d offenbar einen Höchstwert darstellt. Denn alle Energieverluste in der Schicht verkleinern die Trägergeschwindigkeiten in der Schicht und vergrößern also gemäß der Beziehung $\varrho = j/v$ die Raumladungswirkung des Trägerstromes, so daß zur Erfüllung der Bedingung Schichtpotential $= V$ bereits eine kleinere Schichtdicke genügt als für den Fall der ohne Energieverluste maximalen Trägergeschwindigkeiten. Das alles sind Selbstverständlichkeiten, die aber noch nirgends eingehender dargelegt worden sind und die zu erwähnen deshalb vielleicht nicht so ganz unnötig ist.

Bleibt man zunächst im Bereich der Langmuir-Entladungen, so erhebt sich zuerst die Frage, warum einerseits die Sondenmessungen keinen Hinweis für eine Auslösung von Elektronen durch Ionenstoß aus der Sondenoberfläche ergeben haben[1]), andererseits aber die Kathodenfalltheorien eine solche Elektronenemission gut begründet annehmen können und müssen und zudem direkte Messungen der Elektronenemission von Metallen bei Beschießung mit Kanalstrahlen unzweifelhaft ihre Existenz erwiesen haben, so daß auch für den Fall der Sonden wohl nicht mehr daran gezweifelt werden kann. So bleibt nur der eine Ausweg, daß die Fragestellung als eine wesentlich quantitative aufgefaßt werden und die Antwort folgendermaßen formuliert werden muß: Die Ausbeute der Ionenstöße an der Sondenoberfläche und die Raumladungswirkung der erzeugten Elektronen in der Schicht gegenüber der der Ionen sind so gering, daß eine merkliche Abweichung von Gl. (1) nicht entsteht.

Es sei also angenommen, daß nicht nur ein Ionenstrom j_+ von außen in die Raumladungsschicht einströmt, sondern auch von der Sonde ein Elektronenstrom j_- ausgeht; die Masse des Ions sei M, die des Elektrons m. Dann kann man ganz ebenso wie bei der Ableitung der Gl. (1) verfahren. Der Sondenstrom ist nun $j_+ + j_- = j$ und wenn man zur Abkürzung einführt $\alpha = j_- \sqrt{m}/j_+ \sqrt{M}$, erhält man die Poissonsche Gleichung für das Potential in der Form

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = 4\pi \sqrt{\frac{M}{2e}} \frac{j}{1 + \alpha\sqrt{\frac{M}{m}}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{V - \varphi}} - \frac{1}{\sqrt{\varphi}} \right\}$$

Führt man an Stelle des Potentials φ eine Größe ψ ein durch $\psi = \varphi/V$, so liefert die Integration mit denselben Grenzbedingungen wie früher an Stelle der Gl. (1) nun die Gleichung

$$d^2 = \frac{9}{16} C \frac{V^{3/2}}{j} \left(\int_0^1 \frac{d\psi}{[(1-\psi)^{1/2} - \alpha(1-\psi^{1/2})]^{1/2}} \right)^2 \cdot \left(1 + \alpha\sqrt{\frac{M}{m}}\right) \qquad (2)$$

die für $\alpha = 0$ natürlich in Gl. (1) übergeht. Zur Diskussion ist zu bedenken, daß α stets klein gegen 1 ist. Entwickelt man die Wurzel im Nenner des Integranden, so wird das Integral

$$\int_0^1 \frac{d\psi}{[(1-\psi)^{1/2} - \alpha(1-\psi^{1/2})]^{1/2}} = \int_0^1 \frac{d\psi}{(1-\psi)^{1/4}} \left\{ 1 + \frac{\alpha}{2} \left(\frac{1-\psi^{1/2}}{1+\psi^{1/2}} \right)^{1/2} \right\}.$$

Es ist also d^2 jedenfalls größer als der Wert von d_0^2 nach Gl. (1) (entsprechend $\alpha = 0$), wie dies ja auch sein muß, da die positive Raumladung nun verdünnt ist durch die negative Elektronenraumladung. Andererseits ist d^2 offenbar kleiner als der aus (Gl. 2) folgende Wert, wenn man $\frac{1-\psi^{1/2}}{1+\psi^{1/2}}$ ersetzt durch 1. Die Integration läßt sich für $\frac{1-\psi^{1/2}}{1+\psi^{1/2}} = 1$ wieder sofort ausführen und es resultiert so zusammengefaßt die folgende Ungleichung für d, aus der alles Gewünschte zu entnehmen ist:

$$C \cdot \frac{V^{3/2}}{j} < d^2 < C \cdot \frac{V^{3/2}}{j} \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)^2 \left(1 + \alpha\sqrt{\frac{M}{m}}\right)$$

Nun ist α stets sehr klein gegen 1 und es ist $\alpha\sqrt{\frac{M}{m}} = j_-/j_+$, so daß durch die Auslösung von Sekundärelektronen aus der Sondenoberfläche eine Vergrößerung der Schichtdicke gegenüber der Schichtdicke d_0 bei reiner Ionenströmung resultiert, die höchstens im Verhältnis

$$d/d_0 = \sqrt{1 + j_-/j_+}$$

steht. Aus den bisher vorliegenden Messungen[1]) der Sekundärstrahlung von Ionenstrahlen wird man die Ausbeute kaum höher als etwa zu 10 Proz. einschätzen können; dies würde also zu einer Vergrößerung der Raumladungsdicke um nicht mehr als einige Prozent führen, ein Betrag, der weit unterhalb der Genauigkeit der derzeitigen Dickemessungen liegt, ganz abgesehen von der optischen Unschärfe der äußeren Grenze der Raumladungsschicht infolge der von null

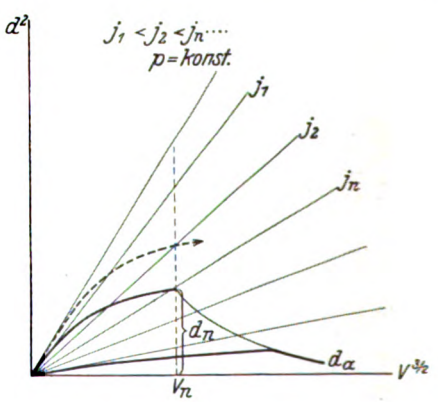
1) Vgl. insbesondere Dällenbach, Gerecke u. Stoll, l. c.

1) Vgl. Penning, Proc. Amst. Acad. **31**, 14, 1927; E. Rüchardt, Handb. d. Phys. **25**, 105 ff.

Digitized by Google

verschiedenen Eintrittsgeschwindigkeiten der Ionen in die Schicht. Damit dürfte einer der eingangs erwähnten vermeintlichen Widersprüche zwischen der Theorie der Sonden und der Theorie der Vorgänge an den Glimmentladungskathoden befriedigend aufgelöst sein.

Schwieriger ist es, die übrigen eingangs genannten Punkte zu klären; denn es führt dies letzten Endes auf die seit langem schon und hinlänglich diskutierte und als sehr verwickelt erkannte Theorie des Kathodenfalls. Hierauf von neuem hier einzugehen, dürfte sich erübrigen. Es soll vielmehr versucht werden, die Sachlage im Kathodenfallgebiet nun von Seite der Langmuirschen Sondentheorie aus zu betrachten und das Gebiet des Kathodendunkelraums anzusehen gewißermaßen als eine Entartung des Langmuirschen Sondendunkelraumes. Güntherschulze[1]) hat zuerst einen in dieser Richtung gehenden Versuch gemacht, allerdings ohne auf die gerade hier interessierenden Schwierigkeiten einzugehen. Er setzte — und dies ist in erster Näherung sicher erlaubt — die Entladungsstromdichte an der Kathode gleich der Dichte des positiven Ionenstromes und berechnete die Dunkelraumdicke d unmittelbar nach Gl. (1). Ein Vergleich der so berechneten d Werte mit den gemessenen zeigte, daß die Gl. (1) auch hier noch mit ganz guter Annäherung die Sachlage zu beschreiben imstande ist. Trotz der in den Einzelwerten sehr erheblichen Streuung und der bekannten Unsicherheit in der Festlegung der Dunkelraumgrenze ist dies zunächst sehr überraschend. Es ist nämlich die Bedingung für die Gültigkeit der Gl. (1), daß d klein gegen λ sein soll, auch nicht mehr annähernd erfüllt; denn der Kathodendunkelraum umfaßt mehr wie 10 mittlere freie Elektronenweglängen und dementsprechend mehr wie 50 Ionenweglängen. Spiwak[2]) hat unter vereinfachenden Annahmen die Neubildung von Trägern in der Raumladungsschicht in die Theorie mit einzubeziehen versucht und auch Langmuir[3]) hat sich, allerdings von methodisch anderen Gesichtspunkten aus, mit einer Erweiterung seiner Theorie beschäftigt. Die Rechnungen von Spiwak und Langmuir zeigen von neuem, wie schwierig eine auch nur angenäherte Behandlung der einschlägigen Raumladungsprobleme wird, so bald man über die Voraussetzungen der ursprünglichen einfachen Theorie hinausgehen will. Wenn man den genannten Befund von Güntherschulze zunächst einfach als Erfahrungstatsache hinnimmt und zweckentsprechend verwertet, kann man sich aber wenigstens qualitativ davon Rechenschaft geben, ob und wie es möglich ist, durch eine kontinuierliche Änderung der Versuchsbedingungen aus dem Gebiet der Langmuir-Entladung in das Gebiet der Glimmentladung überzugehen. Die LE sei dabei gekennzeichnet dadurch, daß d wesentlich kleiner ist als λ und daß die Gl. (1) gilt, die Glimmentladung dadurch, daß d wesentlich größer ist als λ, aber daß ebenfalls die Gl. (1) wenigstens angenähert gilt. Gegeben sei im Anfangszustand eine negative Sonde auf dem Potential V, die in eine Trägerwolke (Plasma) eintaucht, deren Eigenschaften bestimmend sind für die Sondenstromdichte j_0; worauf es letzten Endes ankommt ist dann also, wie eine Vergrößerung von d erzielt werden kann und ferner, wieweit dies genügt zum Übergang zu einer Glimmentladung bzw. welche andere Bedingungen außerdem noch erfüllt sein müssen. Am nächsten liegt es, das Sondenpotential bei konstanter Gasdichte und unverändertem Plasma zu steigern. Wenn V wächst wird zuerst entsprechend der Gl. (1) d zunehmen und die Raumladungsschicht in das Plasma hineinwachsen. Auch wenn d so groß geworden ist, daß die pos. Ionen häufiger in der Schicht zusammenzustoßen beginnen, wird sich noch wenig ändern. Denn da die Ionisierungsausbeute der Ionen im freien Gasraum nach allen bisherigen Erfahrungen sehr klein ist[1]), wirken die Ionenstöße in der Schicht praktisch nur energieverzehrend, nicht trägerbildend. Auch die Auslösung von Elektronen an



der Sonde ist nach den vorhergehenden Überlegungen ohne wesentlichen Einfluß. Deshalb wird vorerst lediglich das Anwachsen der Schichtdicke mit steigendem V langsamer als proportional mit $V^{3/4}$ erfolgen. Erst wenn d so groß geworden ist, daß nun auch die aus der Sonde stammenden Elektronen in der Schicht

1) A. Güntherschulze, Zeitschr. f. Phys. **20**, 1, 1923.
2) G. Spiwak, Zeitschr. f. Phys. **53**, 805, 1929.
3) Erscheint in Phys. Rev. Für die Zusendung der Korrekturbogen bin ich Herrn Langmuir zu Dank verpflichtet.

1) Z. B. W. Müller, Zeitschr. f. Phys. **48**, 624, 1928.

Digitized by Google

häufiger mit den Gasteilchen zusammenstoßen, wird sich die Sachlage wesentlich ändern, da die Ausbeute der Elektronenstöße (im Gegensatz zu der Ausbeute der Ionenstöße) nicht vernachlässigbar klein ist und sich die Elektronenzahl in bekannter Weise dann lawinenartig vermehrt, wobei zugleich eine äquivalente Zahl von Ionen gebildet wird. Aber auch dann bleibt nach den Befunden von Güntherschulze die Gl. (1) annähernd gültig und ist nur auf einen größeren Stromwert als den Anfangswert j_0 zu beziehen. Man kann dies anschaulich darstellen in einem d^2, $V^3/_2$ Diagramm, wie es in der Figur gezeichnet ist. Eingetragen ist die normale Dunkelraumdicke d_n und die mit zunehmendem anomalem Kathodenfall $V > V_n$ (V_n = normaler Kathodenfall) abnehmende Dunkelraumdicke d_a und man erkennt, daß für alle Anfangsstromdichten, die größer sind als ein bestimmter Grenzwert j_1 die Entwicklung der LE in eine Glimmentladung einmündet, und zwar um so später, je größer j_0 ist. Fraglich ist noch, was passiert, wenn j_0 kleiner als jener Grenzwert j_1 ist, da dann die Schichtdicke scheinbar größer wird als irgendein für die Glimmentladung passender Wert.

Typisch für den Übergang zur Glimmentladung ist vor allem das Abbiegen der $d^2, V^3/_2$ Linien von den Geraden j = konst. Die weitere Diskussion soll jedoch erst in einer demnächst folgenden Arbeit durchgeführt werden, in der (gemeinsam mit Hr. Straehler) eingehende Messungen und spektraloptische Beobachtungen im Übergangsgebiet behandelt sind. Erwähnt sei hier nur, daß schon die ersten orientierenden Versuche jenes Abbiegen mit überraschender Deutlichkeit ergeben haben. Der angekündigten Diskussion vorgreifend sei hier nur noch darauf hingewiesen, daß man, um die Sachlage besser übersehen zu können, vorteilhaft ein dreidimensionales Diagramm benutzt, das $V^{3/2}$, d^2 und j verbindet und für jeweils eine bestimmte konstante Gasdichte geltend zu denken ist. Die Gleichung (1) ist in einem solchen Diagramm dargestellt durch eine Regelfläche zwischen der j Achse und jeweils zur d^2, j Ebene parallelen Hyperbeln und alle Punkte eines durch die Gasdichte in seiner Größe beschränkten Teiles dieser Fläche entsprechen augenscheinlich realisierbaren und stabilen Zuständen. Die wirkliche $d^2(V^{3/2}, j)$ Fläche weicht von der Langmuir-Fläche ab in einer mit abnehmendem j zunehmenden Krümmung nach unten. Auf dieser Fläche gibt es einen isolierten Punkt d_n^2, $V_n^{3/2}$, j_n, der dem normalen Kathodenfall entspricht und von ihm ausgehend eine isolierte Raumkurve, die den anomalen Kathodenfällen entspricht. Von besonderem Interesse und Gegenstand unserer experimentellen Untersuchung sind die Punkte in der Umgebung jenes isolierten Punktes und jener isolierten Raumkurve, insbesondere für kleinere Werte der Stromdichte als i_n, bei denen es sich nach der üblichen Nomenklatur um gemischt selbständige Entladungsformen handelt, deren stabile und stationäre Existenz nicht ohne weiteres zu übersehen ist.

(Eingegangen 18. Juli 1929.)

Über die Molekularstruktur dreiatomiger Gase.

Von P. N. Ghosh und P. C. Mahanti.

1. Teil: CO_2, SO_2, CS_2 und NO_2.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den gemessenen Daten über Refraktion und dielektrische Eigenschaften der Molekeln CO_2, SO_2, CS_2 und NO_2, deren Rotationsschwingungsbanden und bestimmt schließlich noch für jeden einzelnen Fall das Molekülmodell.

Einführung.

Die Struktur der Molekeln kann erforscht werden sowohl durch Untersuchung ihrer Bandenspektren, wie es die Quantentheorie tut, als auch durch die Kenntnis ihrer Lichtbrechung und dielektrischen Eigenschaften. Obwohl auf dem Gebiete der Bandenspektren viel gearbeitet wird, reichen unsere Kenntnisse über die Struktur der Molekeln selbst im Falle dreiatomiger Gase nicht so weit, wie bei den zweiatomigen Molekeln. Die Autoren haben es daher unternommen, die Struktur der dreiatomigen Gase vom Typus XY_2, d. h. CO_2, SO_2, CS_2 und NO_2 durch Analyse ihrer Rotationsschwingungsbanden, wie sie von mehreren Forschern gemessen wurden, ihrer Refraktion und dielektrischen Eigenschaften näher zu untersuchen. Die oben erwähnten dreiatomigen Gase können folgende Gestalt annehmen:

1. Eine lineare Form, d. h. die drei Atome liegen auf einer geraden Linie;

2. eine dreieckige Form, d. h. die Y-Atome sind gleichweit von dem X-Atom entfernt und bilden ein gleichschenkliges Dreieck.

Wir wollen jetzt untersuchen, wie weit die bekannten Daten für die Rotationsschwingungsbanden, sowie für Refraktions- und dielektrische Eigenschaften beiden Formen genügen und dann ein besonderes Modell für jedes Molekül konstruieren, das den experimentellen Werten entspricht.

Digitized by Google

Die Zahl der Rotationsschwingungsbanden genügt nicht allein, um zu entscheiden, ob wir es mit einer linearen oder dreieckigen Form zu tun haben. Von der Betrachtung der Dynamik räumlicher Oszillatoren ausgehend, besitzen die dreiatomigen Moleküle, die drei Freiheitsgrade haben, drei unabhängige Grundschwingungen. Dies ist von Dennison[1]) ausführlich behandelt worden. Wir werden daher zuerst die Form vom Standpunkt der vorliegenden Daten für den Brechungsindex und die Dielektrizitätskonstante der Molekeln aus behandeln und dann in Zusammenhang bringen mit unseren Beobachtungen über die Banden im nahen Ultrarot, die nach Kratzers Theorie der anharmonischen Oszillatoren in Grund- und Oberschwingungen zerlegt werden können.

Der Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und Molekularstruktur wurde bis zu einem gewissen Grade von Faraday erkannt, jedoch wurde die Theorie erst vollständig entwickelt durch Debye[2]) mittels einer klassisch-statistischen Überlegung. Das Problem wurde dann von Pauli (jr.)[3]) vom Standpunkte der klassischen Quantenmechanik aus behandelt. Mensing und Pauli jr.[4]), R. de L. Kronig[5]) und Van Vleck[6]) gelangen zu demselben Ausdruck durch Anwendung der neuen Quantenmechanik. Endlich hat C. Manneback[7]) die Debyesche Gleichung mittels der Schrödingerschen Wellenmechanik abgeleitet. Wir werden jetzt untersuchen, wie jede Hypothese, die die Struktur der Molekularform behandelt, betrachtet werden kann auf Grund der Daten über Dielektrizitätskonstanten-Messungen. Nach Debye ist die totale Polarisation, P_0, durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$P_0 = \frac{4\pi}{3} \cdot N\left(\gamma + \frac{\mu^2}{3kT}\right),$$

wo N = Avogadrosche Zahl ($6{,}06 \cdot 10^{23}$)
γ = Polarisierbarkeit
μ = Dipolmoment
k = Boltzmannsche Konstante ($1{,}37 \cdot 10^{-16}$)
T = absolute Temperatur.

d. h.

$$P_0 = \frac{4\pi}{3} \cdot N\gamma + \frac{4\pi N\mu^2}{9k} \cdot \frac{1}{T}, \qquad (1)$$

wo

$$a = \frac{4\pi}{3} N\gamma$$

den Beitrag der Verschiebungselektronen und

$$\frac{b}{T} = \frac{4\pi N\mu^2}{9kT}$$

den Beitrag des Dipolmomentes zur Polarisation darstellt. Oder auch

$$P_0 = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{P} + \frac{4\pi}{3} \cdot N \cdot \frac{\mu^2}{kT},$$

wo

$$\frac{4\pi}{3} \cdot N\gamma = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{P}$$

wobei n_∞^2 den Brechungsindex für unendlich lange Wellenlängen bedeutet.

Aber

$$P_0 = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{P} \therefore \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{P} = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{P} + \frac{4\pi}{3} \cdot N \frac{\mu^2}{3kT}. \qquad (2)$$

1. Fall: Symmetrische Moleküle, d. h. Moleküle mit zentraler Symmetrie, in unserem Falle ein lineares Modell, werden kein permanentes Dipolmoment besitzen, so daß in Gleichung (2) $\mu = 0$ zu setzen ist.

$$\therefore \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{P} = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{P} \quad \text{oder} \quad \varepsilon = n_\infty^2, \qquad (3)$$

d. h. die Maxwellsche Beziehung ist hier erfüllt.

2. Fall: Für ein asymmetrisches Molekül hat das permanente Dipolmoment einen endlichen Wert, so daß im Falle einer dreieckigen Form

$$\varepsilon > n_\infty^2. \qquad (4)$$

Aber wir würden erwarten, daß n_∞^2 nur dem Teil der Dielektrizitätskonstante gleich ist, der der Hochfrequenz- oder induzierten Polarisation entspricht. Dieser letztere Wert wird aus der Neigung der Kurve, die durch die Beziehung

$$P_0 T = a\,T + b$$

gegeben ist, abgeleitet.

Differenzen zwischen diesen beiden Werten sind von Debye, Ebert und anderen dadurch zu erklären versucht worden, daß sie neben der Elektronenverschiebung und dem reinen Rotationsspektrum im Ultraroten, erzeugt durch die festen Dipole, noch die Kernschwingungen berücksichtigen. Sie liegen meistens im Ultraroten und sind weit genug entfernt vom Sichtbaren, so daß sie keine Unregelmäßigkeiten in der gewöhnlichen Dispersionskurve für sichtbares Licht hervorrufen.

1) Dennison, Phil. Mag. **1**, 195, 1926.
2) Debye, Handbuch der Radiologie **6**, 597, 1925.
3) Pauli jr., Zeitschr. f. Physik **6**, 319, 1921.
4) Mensing und Pauli jr., Phys. Zeitschr. **27**, 509, 1926.
5) R. de L. Kronig, Proc. Nat. Acad. Sci. **12**, 488 und 608, 1926.
6) Van Vleck, Phys. Rev. **29**, 727, 1927; **30**, 31, 1927.
7) C. Manneback, Physik. Zeitschr. **27**, 563, 1926.

Digitized by Google

Finden wir daher, daß der experimentelle Wert der Dielektrizitätskonstante dem Quadrat des Brechungsindex für unendlich lange Wellenlängen gleich ist, so werden wir daraus schließen, daß das Molekül symmetrisch ist, und also im Falle dreiatomiger Gase vom Typus XY_2 ein symmetrisches lineares Modell für die Struktur des Moleküls angenommen werden muß. Andererseits im Falle eines unsymmetrischen Modelles, d. h. eines dreieckigen, werden die Gleichungen (2) und (4) erfüllt, und der Wert der induzierten Polarisation, bestimmt aus der Neigung der experimentellen Kurve, wird dem Quadrat des Brechungsindex für unendlich lange Wellenlängen gleich sein.

Eine dritte Art von Struktur wurde von Heisenberg[1]) vorgeschlagen, nämlich die eines asymmetrischen, linearen Modelles im Falle dreiatomiger Moleküle, wobei das Molekül ein kleines permanentes Dipolmoment haben kann, wenn sich die gegenseitigen Induktionseffekte der zwei gleichen Atome nur teilweise aufheben, je nach dem Gleichgewichtszustand des Moleküls. Daher kann man im Falle des geradlinigen Moleküls nicht unbedingt auf Grund von Symmetrie behaupten, daß das Dipolmoment Null sein muß. Heisenberg hat gezeigt, ausgehend von einer Betrachtung des Einflusses der Deformierbarkeit der Ionen auf die optischen und chemischen Eigenschaften von Molekülen, daß Moleküle vom Typus M_y^+, M_x^{--}, M_y^+ um M_x^{--} herum symmetrisch gebaut sind, wenn die Polarisierbarkeit von M_x^{--} unter einer bestimmten Grenze liegt, die von der Natur der Bindung zwischen M_x und M_y abhängig ist. Wenn die Polarisierbarkeit diese Grenze überschreitet, ist die stabile Gestalt unsymmetrisch. Das von einer solchen Dissymmetrie herrührende Dipolmoment wird wahrscheinlich viel kleiner sein, als das desselben Moleküles in Dreiecksanordnung. Wenn der Winkel des Dreiecks nicht zu groß ist, sind die Induktionseffekte fast additiv; und für ein geradliniges Modell ist die Dissymmetrie durch Differenz gegeben. Daher können die dreiatomigen Moleküle geradlinig sein und trotzdem ein kleines Dipolmoment haben, welches von dieser Differenz herrührt, die mit den durch die Polarisierbarkeit der Atome eingeführten Stabilitätszuständen verbunden ist.

Wir werden daher die Anwendungsmöglichkeit der drei Modelle untersuchen, d. h. (1) ein symmetrisches, lineares Modell, (2) ein asymmetrisches lineares Modell und (3) ein asymmetrisches dreieckiges Modell für dreiatomige Moleküle, welche in dieser Arbeit unter Verwendung ihrer Rotationsschwingungsbanden, ihrer Brechungsindizes und ihrer Dielektrizitätskonstanten behandelt werden sollen.

Um die Richtigkeit der bekannten Daten der verschiedenen Beobachter für die Dielektrizitätskonstanten zu prüfen, ist es zweckmäßig, zuerst die Werte für die Dielektrizitätskonstante von reiner Luft zu vergleichen und dann zu entscheiden, welchen dieser Werte wir für unsere Zwecke verwerten wollen. Die folgende Tabelle gibt die Zahlen der verschiedenen Beobachter für die Dielektrizitätskonstante von reiner Luft und das Quadrat des Brechungsindex für unendlich lange Wellenlängen an. Der Wert n_∞^2 und die ersten fünf Werte von ε sind dem Graetzschen Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus (Artikel von Schrödinger) entnommen worden.

Tabelle I.

	$(\varepsilon - 1) \cdot 10^{-7}$ bei 0° C	$(n_x^2 - 1) \cdot 10^{-7}$ bei 0° C	Fehler Proz.
Boltzmann	5900	5854	+ 0,79
Klemenčic	5860	5854	— 0,12
Tangl . . .	5760	5854	— 1,60
Verain . . .	5850	5854	— 0,06
Rohmann .	5800	5854	— 0,92
Pohrt . . .	5860	5854	— 0,12
Fritts . . .	5400	5854	— 7,76
Watson . .	5680	5854	— 2,99
Zahn	5720	5854	— 2,30
Stuart . . .	5820	5854	— 0,58

Aus der Tabelle ersehen wir, daß die Resultate von Verain die zuverlässigsten sind, vorausgesetzt, daß dieselbe Genauigkeit sich auf alle seine Beobachtungen erstreckt. Als nächst genaue Werte können die von Klemenčic, Pohrt, Stuart, Boltzmann, Tangl, Zahn un Watson angesehen werden. Die Resultate von Fritts scheinen die unsichersten zu sein.

CO_2. Für dieses Gas ist die Dielektrizitätskonstante bestimmt worden von Boltzmann, Klemenčic, Verain, Rohmann, Pohrt und andere durch Anwendung der älteren klassischen Methode. Kürzlich haben Zahn und Stuart unabhängig voneinander Messungen der Dielektrizitätskonstante mit einer Schwebungsmethode ausgeführt. Durch einen Vergleich der Werte der Dielektrizitätskonstante von Luft von verschiedenen Autoren haben wir gesehen, daß die Werte von Verain die zuverlässigsten unter den älteren Beobachtern sind, daher werden wir den Wert der Dielektrizitätskonstante von Verain als den richtigen annehmen. Die Werte von $(\varepsilon - 1)$, bestimmt von Verain[1]), Zahn[2]) und

1) Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **26**, 196, 1924.

1) Verain, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus **1**, 193, 1918.

2) Zahn, Phys. Rev., **27**, 455, 1926.

Digitized by Google

Stuart[1]), sind in Tabelle II verzeichnet. Der Wert von n_∞^2 wurde extrapoliert mittels der Dispersionsformel von O. Fuchs[2]).

Tabelle II.

	$(\varepsilon - 1) \cdot 10^{-7}$ bei 0° C	$(n_\infty^2 - 1) \cdot 10^{-7}$ bei 0° C
Verain	975	975
Zahn	(972)	975
Stuart	987	975

Die auffallende Übereinstimmung zwischen den Werten von Verain und n_∞^2 setzt die Aussage, daß das CO_2-Molekül vollkommen symmetrisch gebaut ist, außer Zweifel. Der Wert von Zahn ergibt das gleiche Resultat. Der Wert von Stuart ist nur um 1,2 Proz. höher. Dies zeigt, daß das CO_2-Molekül eine symmetrische lineare Struktur hat. Daher kann kein Dipolmoment in dem Molekül auftreten. Dies bestätigen die experimentellen Werte von Zahn und Stuart. Zahn findet einen Wert für das Dipolmoment von der Größenordnung $0{,}06 \cdot 10^{-18}$, welcher kleiner ist als der experimentelle Fehler, während Stuart genau den Wert Null für das Dipolmoment des CO_2-Moleküls erhielt.

Dennison[3]) stützt sich für sein dreieckförmiges Modell auf den Wert $0{,}142 \cdot 10^{-18}$, wie er von Weigt[4]) bestimmt wurde. Man kann nun zeigen, daß selbst dieser kleine Wert für das Dipolmoment eine große Abweichung von dem aus Gleichung (2) errechneten und experimentell bestimmten Wert ergibt. Nach Gleichung (2) erhalten wir

$$\frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{P} = 7{,}280 \text{ cm}^3$$

und

$$\frac{4\pi}{3} N \cdot \frac{\mu^2}{3kT} = 0{,}456 \text{ cm}^3$$

$$\therefore \varepsilon - 1 = \cdot 00136.$$

Es mag hier erwähnt werden, daß von den verschiedenen Werten der Dielektrizitätskonstante derjenige von Pohrt der höchste ist, der bis 1,000994 kommt.

Nachdem wir festgestellt haben, daß die Molekularstruktur von CO_2 linear ist, sind wir in der Lage, die Banden des Moleküls im Ultraroten zu deuten. Im Prismenspektrum von CO_2 sind drei ultrarote Banden bei ungefähr 2,7 μ, 4,3 μ und 14,7 μ beobachtet worden. Die zwei kürzeren Wellenlängen wurden von Barker[5]) untersucht mit der höchst verfügbaren Dispersion einer Prisma-Gitter-Kombination. Es war möglich, das Band bei 4,3 μ in ein Dublett aufzulösen mit einer Bande bei 4,253 μ; aber er konnte keine Feinstruktur feststellen. Der Bereich bei 2,7 μ wurde in zwei Banden aufgelöst mit Zentren bei 2,694 μ und 2,767 μ. Sie erschienen als Dubletts mit Andeutung von Feinstruktur. Ausgehend von einer symmetrischen linearen Anordnung der drei Atome errechnete Barker das mittlere Trägheitsmoment bei $50{,}5 \cdot 10^{-40}$ gr · cm² und bestimmte den Abstand vom zentralen C-Atom zu jedem O-Atom zu $0{,}975 \cdot 10^{-8}$ cm. Der große Wert des Trägheitsmomentes erklärt das Fehlen von Feinstruktur bei einem geringen Auflösungsvermögen, und die niedrige Frequenz, die aus diesem Trägheitsmoment folgt, verschiebt das Rotationsspektrum von CO_2 hinter 300 μ, was in Übereinstimmung ist mit der von Rubens gefundenen Tatsache, daß vor 300 μ kein Band zu finden ist. Diese experimentelle Angabe Barkers weist wiederum darauf hin, daß ein symmetrisches lineares Modell für CO_2 gerechtfertigt ist.

Die Annahme eines symmetrischen linearen Modelles wird weiterhin noch gestützt durch die Analyse der nahen ultraroten Banden von Eucken[1]), der die Theorie der anharmonischen Oszillatoren auf sein Modell anwendet. Auf Grund rein dynamischer Betrachtungen sollte ein solches Modell zwei Banden bei 4,253 μ und 14,87 μ und ein Band, das optisch inaktiv ist, bei 7,86 μ aufweisen. Die Frequenzen der verschiedenen berechneten Oberschwingungen stimmen sehr gut überein mit der Frequenz der in Tab. III aufgeführten beobachteten Banden.

Tabelle III.

Kombinationen	λ (ber.)	λ (beob.)
$\nu_1 - \nu_{11}$	4,28	4,253
$\nu_2 + \nu_{22}$	7,86	inaktiv
$\nu_3 + \nu_{33}$	14,87	14,87
$2\nu_1 + 4\nu_{11}$	2,010	2,092
$2\nu_1 + 8\nu_{11}$	2,039	2,043
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_{11} + \nu_{12} + \nu_{22}$	2,768	2,767
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_{11} + 2\nu_{12} + 3\nu_{33}$ . . .	2,691	2,694
$\nu_2 + \nu_3 + \nu_{22} + \nu_{33}$	5,135	—
$\nu_2 + \nu_3 + 3\nu_{22} + \nu_{33}$	4,880	4,880
$\nu_1 - \nu_2 - \nu_{11} - \nu_{22}$	9,425	9,425
$\nu_1 - \nu_2 + \nu_{12} - 3\nu_{22}$	10,410	10,420
$\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_{11} + 2\nu_{12} + \nu_{22}$ . . .	2,003	1,996
$2\nu_1 + \nu_2 + 4\nu_{11} + 2\nu_{12} + \nu_{22}$ . .	1,660	—
$2\nu_1 + \nu_2 - 4\nu_{11} + 4\nu_{12} + 3\nu_{22}$.	1,629	1,629
$2\nu_1 + \nu_2 + 8\nu_{11} + 3\nu_{12} + \nu_{22}$ . .	1,615	1,002

Diese Resultate zeigen, daß das Band bei 2,74 μ keiner Grundschwingung entspricht, wie

1) Stuart, Zeitschr. f. Phys. **47**, 457, 1928.
2) O. Fuchs, Zeitschr. f. Phys. **46**, 519, 1928.
3) Dennison, loc. cit.
4) H. Weigt, Physik. Zeitschr. **22**, 643, 1921.
5) Barker, Astrophys. Journ. **55**, 391, 1922.

1) Eucken, Zeitschr. f. Phys. **37**, 714, 1926.

Digitized by Google

Dennison[1]), Schaefer und Phillips[2]) es annahmen; daher ist das dreieckige Modell für CO_2 nicht gültig. Ferner zeigt eine nähere Untersuchung der Euckenschen Analyse sofort, daß die Absorption bei 2,694 μ stärker sein muß als bei 2,767 μ. Diese Erwartung steht im Einklang mit den experimentellen Resultaten von Barker. Außerdem möchten wir darauf hinweisen, daß Euckens Annahme einer Grundschwingung bei 7,86 μ vollkommen gerechtfertigt ist durch folgende Tatsachen:

Die Ergebnisse der Lichtzerstreuung von Raman und Krishnan[3]) führen nämlich auch zu einem linearen Modell, wie der große Wert des Depolarisationsgrades zeigt.

Schließlich besteht das Raman-Spektrum von CO_2, wie es von Rasetti[4]) beobachtet wurde, aus zwei Banden in der Gegend von 7,8 μ. (Es sind 7,79 μ und 7,19 μ.) Diese beiden Banden können dem Übergang vom Zustand o zum Zustand 1 und vom Zustand 1 zum Zustand o zugeschrieben werden, erzeugt durch die Änderung von $\Delta i = \pm 1$. Diese beiden Zustände sind möglich unter gewöhnlichen Bedingungen. Sie weisen jedenfalls darauf hin, daß 7,49 μ die Grundschwingungsbande o — o ist, deren Absorption optisch inaktiv und daher die wichtigste bei der Streuung ist. Diese Beobachtung von Rasetti und ähnliche Untersuchungen der Raman-Spektren bei anderen Substanzen deuten darauf hin, daß es mehrere Grundfrequenzen des Moleküles geben kann. Unter der Wirkung eines elektromagnetischen Strahlungsfeldes ordnen sich die Moleküle derart, daß eine der Schwingungsrichtungen mit der Richtung der Schwingungsfortpflanzung zusammenfällt und sich wie eine optisch inaktive Komponente im Falle symmetrisch-linearer Struktur nach Eucken verhält.

SO_2. Für dieses Gas ist die Dielektrizitätskonstante gemessen worden von Klemenčic, Baedeker und Verain. Wie schon erwähnt wurde, werden wir den von Verain gefundenen Werten das größte Zutrauen schenken dürfen. Der extrapolierte Wert des Brechungsindex, d. h. n_∞^2, und der Wert der Dielektrizitätskonstante sind dem „Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus" von Graetz entnommen worden.

Die Resultate zeigen offensichtlich, daß

$$\varepsilon > n_\infty^2.$$

Daher ist die Struktur von SO_2 unsymmetrisch,

1) Dennison, loc. cit.
2) Schaefer u. Phillips, Zeitschr. f. Phys. **36**, 399 und 641, 1926.
3) Raman u. Krishnan, Phil. Mag. **3**, 713, 1927.
4) Rasetti, Nature **123**, 204, 1929.

Tabelle IV.

	$(\varepsilon - 1) \cdot 10^{-7}$ bei 0° C	$(n_\infty^2 - 1) \cdot 10^{-7}$ bei 0° C
Verain	9060	1407

und wir müssen annehmen, daß es eine Dreiecksform besitzt oder linear ist, wie es Born und Heisenberg vorgeschlagen haben. Zwischen diesen beiden Modellen kann entschieden werden durch den Wert des Dipolmomentes des Moleküls, da wir wissen, daß ein unsymmetrisches lineares Modell ein kleines Dipolmoment hat im Vergleich zu dem dreieckigen. Hund[1]) hat außerdem gezeigt, daß im Falle von SO_2 das dreieckige Modell das stabilste ist.

Jona, Weigt und Zahn haben den Wert des Dipolmomentes mittels der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von SO_2 gemessen. Zahn[2]) hat sich der empfindlichen Schwebungsmethode für seine Messungen der Dielektrizitätskonstante bedient; wir werden seinen Wert für richtig ansehen. Er fand $\mu = 1{,}611 \cdot 10^{-18}$ und einen Wert von der Größenordnung 1,001433 für die Polarisierbarkeit des Moleküls. Dieser letztere Wert stimmt auffallend gut überein mit dem Wert von n_∞^2 mit einem Fehler von ungefähr 2 Proz. Hierdurch wird die Behauptung von Van Vleck[3]), daß der Wert von n_∞^2 dem Teil der Dielektrizitätskonstante gleich sein wird, erzeugt durch „Hochfrequenzelemente" oder Induktionspolarisation, bestätigt.

Wenn wir $\mu = 1{,}611 \cdot 10^{-18}$ annehmen, können wir die Dielektrizitätskonstante von SO_2 durch Gleichung (2) errechnen und sehen, ob sie mit dem von Verain gefundenen Wert übereinstimmt. Es ist

$$\frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{P} = 10{,}50 \text{ cm}^3$$

und

$$\frac{4\pi}{3} N \cdot \frac{\mu^2}{3kT} = 58{,}65 \text{ cm}^3$$

$$\therefore \varepsilon - 1 = \cdot 000926.$$

Dieser Wert stimmt mit dem von Verain innerhalb eines Fehlers von ca. 2 Proz. überein.

Daher können wir folgern, daß das SO_2-Molekül eine dreieckige Struktur hat, denn das große Dipolmoment spricht gegen ein unsymmetrisches lineares Modell.

Das dreieckförmige Modell kann auch angenommen werden auf Grund von Untersuchungen der Banden im nahen Ultrarot. In einem Pris-

1) Hund, Zeitschr. f. Phys. **31**, 81, 1925.
2) Zahn, loc. cit.
3) Van Vleck, Phys. Rev. **30**, 31, 1927.

Digitized by Google

men-Spektrum beobachtete Coblentz die Banden bei 3,18 μ, 3,97 μ, 5,68 μ, 7,40 μ, 8,70 μ und 10,37 μ. Durch eine Analyse der Absorptions-Intensitäten der Banden nahmen wir die Banden bei 7,4 μ, 8,7 μ und 10,37 μ als Grundbanden an. Die anderen Banden ergeben sich dann als „Kombinationstöne", wie Tabelle V zeigt.

Tabelle V.

Kombinationen	Intensität	λ (ber.)	λ (beob.)
ν_1	10,0	—	7,40
ν_2	10,0	—	8,70
ν_3	4,3	—	10,37
$2\nu_1 - \nu_3$	1,5	5,75	5,68
$\nu_1 + \nu_2$	2,3	3,99	3,97
$3\nu_1 - \nu_3$	2,2	3,24	3,18

Diese kleine Diskrepanz zwischen errechneten und beobachteten Werten muß zwei Ursachen zugeschrieben werden. 1. Der Prismen-Spektrograph von Coblentz hatte nicht das gleiche Auflösungsvermögen, wie das von Barker und anderen; 2. die Einwirkung der gegenseitigen Beeinflussung der Terme wurde vernachlässigt, wie z. B. ν_{11}, ν_{22}, ν_{33}, ν_{12}, ν_{23}, ν_{13} usw.

Zusammenfassend können wir folgern, daß das SO_2-Molekül eine dreieckige Struktur hat.

CS_2. Die Dielektrizitätskonstante von CS_2 im Dampfzustand wurde von Klemenčic gemessen. Dieser Wert für ε und der extrapolierte Wert für n_∞ sind dem Graetzschen Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus entnommen worden.

Tabelle VI.

	$(\varepsilon - 1) \cdot 10^{-6}$ bei 0° C	$(n_\infty^2 - 1) \cdot 10^{-6}$ bei 0° C
Klemenčic	2900	2956

Der Wert des Brechungsindex von Mascart bei $\lambda = 0{,}671$ μ ergibt $n^2 = 1{,}002916$, d. h. $(n^2 - 1) \cdot 10^{-6} = 2916$.

Diese Resultate zeigen, daß die Maxwellsche Beziehung $\varepsilon = n^2$ vollständig erfüllt ist. Daher ist das Molekül symmetrisch und wird kein permanentes Dipolmoment besitzen.

Es mag hier darauf hingewiesen werden, daß wir selbst im flüssigen Zustand für das CS_2-Molekül, wo $\varepsilon = 2{,}64$ und $n = 1{,}62$, also $n^2 = 2{,}65$, $\varepsilon = n^2$ finden.

Wir können also aus Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante des Moleküls, sowohl im flüssigen als auch im gasförmigen Zustande, erwarten, daß das Molekül eine symmetrisch-lineare Struktur wie CO_2 hat und nicht eine asymmetrische lineare vom Typus Born und Heisenberg. Kürzlich hat Zahn[1]) die Temperaturabhängigkeit von CS_2-Dampf mittels seiner Schwebungsmethode gemessen; er findet einen kleinen Wert für das Dipolmoment. Dies führte Zahn dazu, dem CS_2-Molekül ein asymmetrisches lineares Modell beizulegen; aber die folgende Berechnung wird zeigen, daß vielleicht bei der Zahnschen Messung irgendein Fehler unterlaufen ist.

Nimmt man den von Zahn gemessenen Wert als $\mu = 0{,}326 \cdot 10^{-18}$ an, so haben wir gemäß Gleichung (2)

$$\frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{P} = 22{,}08 \text{ cm}^3$$

und

$$\frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT} = 2{,}40 \text{ cm}^3$$

$$\therefore \varepsilon - 1 = \cdot 003280 .$$

Dieser Wert von ε weicht erheblich ab von dem tatsächlich gemessenen Wert von Klemenčic. Außerdem findet Zahn einen Wert von der Größenanordnung von 1,002798 für die Polarisierbarkeit des Moleküls, die gleich sein müßte dem Teil der Dielektrizitätskonstante, die aus den Hochfrequenzelementen oder der Induktionspolarisation hervorging, analog dem Falle SO_2. Aber selbst hier zeigt dieser Wert keine Übereinstimmung, da der extrapolierte Wert des Brechungsindex $n_\infty^2 = 1{,}002956$ ergibt. Es ist daher ratsam, die Messungen an CS_2-Dampf mittels einer Schwebungsmethode zu wiederholen.

Betrachten wir die Banden im nahen Ultrarot, so finden wir, daß nur für das Molekül im flüssigen Zustand Daten, von Coblentz, vorliegen. Mit Hilfe eines Prismenspektrometers fand Coblentz Banden bei 3,22 μ, 4,60 μ, 6,75 μ, 11,75 μ und 13,45 μ. Wie im Falle von CO_2 können wir für das CS_2-Molekül im flüssigen Zustande eine Grundbande bei 13,73 μ, die optisch inaktiv ist, voraussetzen.

Daher ist

$$\nu_1 = 14{,}81$$
$$\nu_2 = 851$$
$$\nu_3 = 728.$$

Tabelle VII.

Kombinationen	λ (ber.)	λ (beob.)
ν_1	—	6,75
ν_2	—	11,75
ν_3	13,73	inaktiv
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	3,27	3,22
$\nu_1 + \nu_3$	4,53	4,60
$\nu_1 + \nu_3$	13,28	13,45
$\nu_1 + \nu_3$		

1) Zahn, Phys. Rev. **32**, 497, 1928.

Digitized by Google

Ganz kürzlich wurde der Raman-Effekt von CS_2 im flüssigen Zustand in Prof. Ramans Laboratorium untersucht und man fand zwei verschobene Linien, die den ultra-roten Frequenzen von 12,50 μ und 15,27 μ entsprachen (Privat-Mitteilung). Dies weist darauf hin, daß eine optisch inaktive Komponente bei einer Wellenlänge $\lambda = 13{,}73\,\mu$ existieren wird, deren Schwingungen längs der Verbindungslinien liegen werden. Es ist offenbar diese Schwingungskomponente, die bei der Streustrahlung stark auftreten wird. Die Moleküle können jedoch unter normalen Umständen so bleiben, daß die Übergänge $1 \rightarrow 0$ und $0 \rightarrow 1$ möglich sind. Es sind eben diese beiden Zustände, die Energie der einfallenden Strahlung absorbieren und die Frequenz des gestreuten Lichts verschieben und so die beiden stark verschobenen Linien erklären. Die anderen Absorptionsbanden können vielleicht bei längerer Belichtungszeit erscheinen.

Auch der Polarisationsgrad bei gestreutem Licht weist auf ein symmetrisches lineares Modell hin. Wir können deshalb zusammenfassend behaupten, daß das CS_2-Molekül eine lineare Struktur hat wie CO_2.

NO_2. Für die Messungen der Dielektrizitätskonstante von NO_2 sind nur die Daten von Baedeker bekannt und sind dem Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus von Graetz entnommen worden. Der Wert für den Brechungsindex bei $\lambda = 0{,}644\ \mu$ stammt von C. und M. Cuthbertson in den Tabellen von Landolt-Börnstein. Diese Werte, obwohl sie nicht korrekt sind, können uns doch bei der Aufstellung eines molekularen Modelles helfen.

Von Baedeker haben wir folgende Werte

$$\varepsilon = 1{,}001800_{\parallel}\,(60^0\,\mathrm{C})$$

$$= 1{,}002196_{\parallel}\,(0^0\,\mathrm{C})_{\perp}\ \text{annähernd}$$

und von C. und M. Cuthbertson

$$n = 1{,}000509 \text{ bei } \lambda = 0{,}644\ \mu$$

$$\therefore n^2 = 1{,}001018.$$

Daher ist

$$\varepsilon > n^2.$$

Hieraus ersehen wir, daß das Molekül unsymmetrisch ist und ein dreieckiges oder ein asymmetrisches lineares Modell vom Typus Heisenberg haben muß. Wir können zwischen diesen beiden Modellen entscheiden, wenn wir uns ein rohes Bild von der Größenordnung des Dipolmomentes machen, da doch ein dreieckiges Modell ein größeres Dipolmoment bedingt, als das asymmetrische lineare Molekül. Das Dipolmoment kann ungefähr durch Gleichung (2) errechnet werden:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{P} = 7{,}6\ \mathrm{cm}^3$$

und

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{P} = 16{,}4\ \mathrm{cm}^3$$

$$\therefore \frac{4\pi}{3} N \cdot \frac{\mu^2}{3kT} = 8{,}8\ \mathrm{cm}^3$$

oder

$$(22 \cdot 6)\ \mu^2 \cdot 10^{36} = 8{,}8$$

d. h.

$$\mu = 0{,}62 \cdot 10^{-18}.$$

Dies zeigt, daß das Modell von NO_2 wahrscheinlich dreieckförmig ist.

Andererseits sind die einzigen vorliegenden Daten für die nahen ultraroten Banden die von Warburg und Leithäuser[1]). Sie fanden nur zwei Banden bei 4,43 μ bzw. 6,12 μ.

Die Lichtstreuung weist also auch auf ein dreieckiges Modell hin. Es wird aber doch wertvoll sein, die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante genau zu messen, um dann eindeutig über die Struktur entscheiden zu können.

1) Warburg u. Leithäuser, Ann. d. Phys. **28**, 209, 1907; **28**, 313, 1908.

Calcutta, Laboratorium für Angewandte Physik der Universität.

(Eingegangen 1. Juli 1929.)

Wasserstoff und die photoelektrische Emission aus Kalium.

Von Norman Campbell.

(Mitteilung aus den Untersuchungslaboratorien der General Electric Company, Ltd., Wembley.)

Unsere Forschungen über die Sensibilisierung von Alkalimetallen durch Entladung in Wasserstoff, wie sie bereits früher[1]) erwähnt wurde, sind noch nicht abgeschlossen. Aber da durch die Arbeiten von R. Suhrmann[2]) und

1) N. Campbell, Phil. Mag. **6**, 646, 1928.
2) R. Suhrmann, Physik. Zeitschr. **29**, 811, 1928.

Digitized by Google

R. Fleischer[1]) Interesse an diesem Gegenstand erweckt worden ist, so mag es wünschenswert erscheinen, wenn hier einige der bisher erreichten Schlußfolgerungen betrachtet werden.

1. Die schon früher ausgesprochene Vermutung, die Sensibilisierung werde einfach durch die Zahl der auf die Kathode auftreffenden Ionen bestimmt, hat sich endgültig als falsch herausgestellt. Tatsächlich ist sie unvereinbar mit der Tatsache[2]), daß, zumindest in manchen Fällen, die Entladung in Wasserstoff eine Kaliumschicht sensibilisiert, wenn diese die Anode der Entladung darstellt. Dies kann mühelos nachgeprüft werden, wenn man statt der selbständigen Glimmentladung die unselbständige Townsend-Entladung verwendet, die durch die photoelektrische Emission von der Kathode aufrecht erhalten wird. Durch die Townsend-Entladung wird eine nur sehr geringe Sensibilisierung erzielt; selbst wenn man ein Potential verwendet, das gerade unterhalb des Glimmpotentials liegt, und die Kathode intensiv belichtet, so daß der Strom stärker ist als bei der Glimmentladung im Dunkeln, so bleibt doch der schließlich erreichte Grad an Sensibilisierung und Empfindlichkeit bei weitem geringer als im Falle einer Glimmentladung.

Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, daß ein Kathodengefälle für die Sensibilisierung von wesentlicher Bedeutung ist. R. Suhrmanns Versuche zeigen jedoch, daß dies nicht nötig ist, und weitere Beobachtungen des Verf. weisen nach, daß dies nicht genügt. Wenn ein Potential, das größer als das Glimmpotential ist, auf die Zelle einwirkt und irgendein Strombegrenzer (entweder ein thermoionisches Ventil oder einen hohen Widerstand) in den Stromkreis geschaltet wird, so daß die Glimmentladung nicht permanent durchgehen kann, so vollzieht sich die Entladung intermittierend. Diese Art der Entladung ist sehr bekannt in Verbindung mit der „aufleuchtenden" Neonlampe[3]) und fand Verwendung in Verbindung mit der photoelektrischen Zelle[4]). Jedes Aufleuchten entspricht vermutlich einer Glimmentladung und erzeugt ein Kathodengefälle. Es ergab sich jedoch, daß eine derartige intermittierende Entladung bei der Sensibilisierung der Kathode weit weniger wirksam ist als eine kontinuierliche Entladung, bei der die gleiche Gesamtquantität an Elektrizität durchgeht.

2. Obwohl die Veränderung der Farbe der Oberfläche untrennbar mit der Sensibilisierung zusammenhängt, besteht doch keine sehr enge Verbindung zwischen der entstandenen Farbe und der Empfindlichkeit. Oberflächen gleicher Färbung können ganz verschiedene Empfindlichkeitsgrade aufweisen, und solche mit gleicher Empfindlichkeit ganz verschiedene Färbungen, selbst wenn die Sensibilisierung unter augenscheinlich ganz den gleichen Bedingungen vor sich ging.

3. Nachdem der höchste Grad an Empfindlichkeit durch die Entladung erreicht worden ist, sinkt die Empfindlichkeit nach dem Aufhören der Entladung, aber sie fällt nicht bis zu dem Wert vor der Sensibilisierung. Die volle Empfindlichkeit (oder zumindest eine gesteigerte Empfindlichkeit) wird erneut durch eine Entladung in einem anderen Gas als Wasserstoff, beispielsweise Argon, erreicht. Diese Tatsache muß allen denen gut bekannt sein, die gasgefüllte Zellen benützen; bei den meisten dieser Zellen ist die Empfindlichkeit dann viel höher, wenn kurz vorher eine Glimmentladung hindurchgegangen ist nach einer langen Ruhepause.

4. Man kann zunächst eine Sensibilisierung auch durch eine Entladung in anderen Gasen als Wasserstoff herbeiführen, beispielsweise in Stickstoff. Die Wirkung einer Entladung in Stickstoff auf eine nicht sensibilisierte Oberfläche entspricht qualitativ der einen Entladung in Wasserstoff; es findet ein Wechsel der Färbung und eine Steigerung der Empfindlichkeit statt; aber die erzielte Empfindlichkeit ist nicht so hoch.

Wir wollen nicht behaupten, eine vollständige Sensibilisierungstheorie erreicht zu haben. Aber unsere Versuche stützen die Ansicht R. Fleischers, daß mit der Sensibilisierung zwei ganz verschiedene Veränderungen eng zusammenhängen. Die eine besteht in einer Veränderung der groben Oberflächenstruktur, die sich durch eine Farbänderung kundgibt; die Vermutung, daß ein Verdampfen von Kalium die Ursache für diese Änderung bilde, erscheint plausibel, kann aber nach unserer Ansicht nicht als bewiesen betrachtet werden. Die andere besteht höchstwahrscheinlich in einer Veränderung der Atomstruktur der Oberfläche, die auf die Bildung oder (weniger wahrscheinlich) die Entfernung einatomiger Gasschichten zurückzuführen ist.

(Eingegangen 15. Juni 1929.)

1) R. Fleischer, Physik. Zeitschr. **30**, 320, 1929.
2) N. Campbell, a. a. O. S. 637.
3) Siehe z. B. J. Taylor und W. Clarkson, Phys. Soc. Proc. **36**, 269, 1924.
4) N. Campbell, Phil. Mag. **4**, 726, 1927.

Digitized by Google

Der Widerstandsbeiwert bei turbulenten Strömungen durch rauhe Kanäle.

Von M. F. Treer (Budapest).

A. Die eigene Versuchseinrichtung.

Bei der vorliegenden Untersuchung habe ich mich entschlossen, einmal als Grenzfall der höchsten Rauhigkeit einen Kanal mit sogenannten Ponceletprofilen auszumessen. Ein solcher Kanal besteht bloß aus einer Reihe von gleichen Ponceletöffnungen (Staurändern), die im vorliegenden Falle $b = 50 \times 50$ mm groß waren. In einem solchen Kanal geht die gesamte Energie der Flüssigkeit in Wirbelbildung über. Der Raum für diese Wirbel (Abb. 2 *R*) wird hier möglichst groß gehalten, damit gibt dieses Wandprofil für ein Rohr den größten Druckverlust. Bei den Versuchen habe ich großen Wert darauf gelegt, daß von den verschiedenen Variabeln immer nur eine sich ändere. Und zwar ist das bei dem Ponceletprofil besonders glücklich dadurch gelungen, daß ich abweichend von den bisherigen

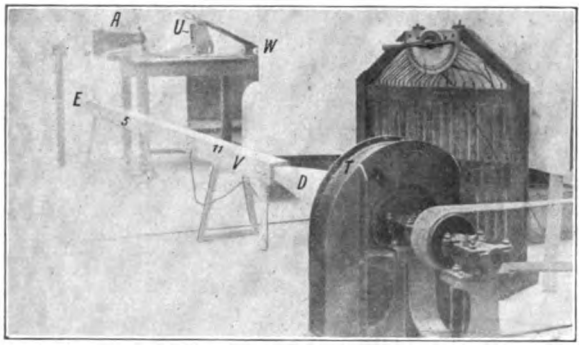


Fig. 1.

Versuchen den Abstand der Ponceletöffnungen, also die Teilung des Profiles veränderlich gemacht habe. Meine Versuche schließen sich an an jene, die im Kármánschen Institut der Technischen Hochschule zu Aachen von Hopf und Fromm[1]) und nachher von Fritsch[2]) an den sogenannten Sägeprofilen durchgeführt wurden. Deshalb werde ich erst über eigene Versuche berichten und dann besonders mit Hilfe der Aachener Ergebnisse einen möglichst einheitlichen Überblick geben.

Die Versuche habe ich im hydrodynamischen Maschinenlaboratorium der Technischen Hochschule zu Budapest durchgeführt, die Versuchsanordnung zeigt Fig. 1; den Einlauf mit dem vorderen Ende des Versuchsrohres Fig. 2. Die Versuchseinrichtung saugt aus der ruhigen Luft der Maschinenhalle durch einen sorgfältig abgerundeten Einlauftrichter (*E*), welcher die Luft in das unmittelbar anschließende Versuchsrohr(*V*) führt. Aus diesem kommt die Luft durch einen Diffusor (*D*) in den Ventilator (*T*). Das Versuchsrohr ist aus 10 mm dickem Eichenholz,

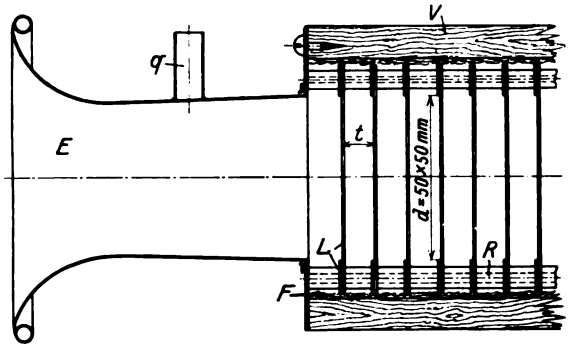


Fig. 2.

ausgiebig mit Wachsanstrich gedichtet, angebohrt mit 11 Meßlöchern 295 mm weit voneinander. Die innere Seite des Versuchsrohres ist mit Filz (Fig. 2 *F*) überzogen und in diesem ist eingebettet ein System von $10 \times 0{,}5$ mm starken Lamellen, welche die obenerwähnten Ponceletöffnungen bilden, in gleichem Abstand (t) hintereinander. Dieser Abstand wurde dann bei den drei Versuchsreihen (siehe Fig. 3) nacheinander auf $t = 10{,}5$, 15,9 und 20,1 mm eingestellt.

Gemessen wurde das Druckgefälle (Δp) zwischen den Meßlöchern 5, 11 (in Fig. 1 mit Ziffern bezeichnet). Diese waren 1270 bzw. 3038 mm weit vom Anfang des Rohres, die Meßstrecke war also $l = 1768$ mm lang. Um die Durchflußmenge der Luft zu kennen, wurde die Saughöhe (q) (Fig. 2) im Einlauftrichter gemessen und der Kontraktionskoeffizient (x) mit Hilfe der im 9. Meßquerschnitt ausgemessenen Geschwindigkeit bestimmt.

Die Druckunterschiede Δp und q wurden mittels *U*-Rohren gemessen (Fig. 1 *U*), welche an einer Seite von unten mit einer Rohrlampe (*W*) beleuchtet, und von der anderen Seite mit einem Apparat (*A*) fast in natürlicher Größe photographiert wurden. Der Meniskus des im *U*-Rohre befindlichen Alkohols erscheint dann schon bei kurzer Belichtungszeit ($^1/_{50}$ sec.) genügend deutlich auf der Platte. Auf dieselbe Platte wurde eine große Anzahl von Aufnahmen gemacht; damit sie einander nicht stören, wurde mittels eines Diaphragmas nur der mittlere Teil des Meniskusbildes in die Photokammer eingelassen und der ganze Apparat bei jeder Änderung der Durchflußmenge ein wenig seitlich gedreht. Bei jedem Beharrungszustand wurde bei der Messung

1) Zeitschr. f. angew. Mathem. u. Mechanik, Jahrgang 1923, Seite 337.
2) Zeitschr. f. angew. Mathem. u. Mechanik, Jahrgang 1928, Seite 199.

Digitized by Google

der Widerstandsbeiwerte fünfmal geknipst, und zehnmal geknipst bei Ausmessung der Geschwindigkeitsverteilung. Aus den so gewonnenen fünf bzw. zehn Beobachtungswerten wurde der Mittelwert gebildet.

Die Auswertung der Platten ist an einem Okularmikrometer bis zu einigen hundertstel Millimetern Genauigkeit geschehen.

Das hydrodynamische Laboratorium und die nötigen Meßinstrumente haben mir die Professoren der Technischen Hochschule E. Schimanek und G. Szabó zur Verfügung gestellt. Dafür sei mir auch hier gestattet, meinen besten Dank zu äußern.

B. Die Versuchsergebnisse.

Die gewonnenen Meßwerte wurden in dimensionslose Beiwerte umgerechnet und in Fig. 3 aufgetragen. Der Widerstandsbeiwert (ψ) wurde dabei berechnet:

$$\psi = \frac{r}{l} \frac{\Delta p}{x^2 \cdot q}, \qquad (1)$$

wobei r der hydraulische Radius (= 12,5 mm) und l die Kanallänge (= 1768 mm) ist. Der Widerstandsbeiwert ist stark abhängig von der Reynoldsschen Zahl:

$$R = \frac{r \cdot v_{\text{mitt.}}}{\nu}, \qquad (2)$$

wo $v_{\text{mitt.}}$ die mittlere Geschwindigkeit und ν die kinem. Zähigkeit ist.

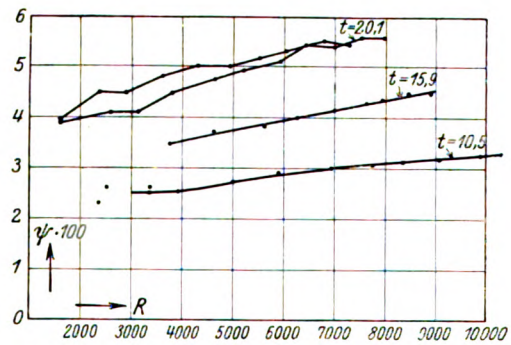


Fig. 3.

Es ist zu bemerken, daß mit Vergrößerung des Widerstandsbeiwertes die Druckschwankungen besonders bei kleinen Reynoldsschen Zahlen während der Messung immer stärker werden. Das hat zur Folge, daß die Versuchsergebnisse eine zunehmende Streuung haben. Zum Beispiel die in Fig. 3 angegebenen zwei Messungen bei 20,1 mm Teilung sind in einigen Minuten nacheinander gefolgt.

Aus der Fig. 3 läßt sich feststellen, daß der Widerstandsbeiwert eines Ponceletprofils ganz ähnlich mit der Reynoldsschen Zahl sich ändert, wie bei dem Sägeprofil der Frommschen Messungen und ebenso sehr abhängig von der Größe bzw. Teilung (t) des Profils ist.

Diese eigenen und die ganz ähnlich angegebenen Frommschen Ergebnisse habe ich benützt, um möglichst gut begründete Formeln abzuleiten, welche dann über einer großen Anzahl der verschiedensten Ergebnisse einen besseren Überblick geben sollten.

C. Die Aufarbeitung der Frommschen und eigenen Messungen.

Der Widerstandsbeiwert (ψ) eines Rohres ändert sich mit vier unabhängigen Variablen, und zwar mit der Reynoldsschen Zahl, mit der Größe (t) und mit der Form des Rauhigkeitselementes, aus welchem die Rohrwand besteht, und ändert sich auch mit dem Rohrdurchmesser (d), bzw. mit dem Wandabstand. Bei einer so großen Anzahl der Variabeln wird es natürlich lange dauern, bis das Gesamtgebiet experimentell ganz durchforscht ist. Um diese Lücken der Experimente zu überbrücken und die Anzahl der Veränderlichen zu vermindern, muß ich gewisse Annahmen machen, welche möglichst einfach, aber doch vernünftig sein sollen.

Von den Versuchsserien wählen wir erst diejenige aus, bei welcher die geometrische Ähnlichkeit vollkommen ist (t/d und die Form des Rauhigkeitselements gleich bleibt) und behaupten, daß hier der Widerstandsbeiwert nur von der Geschwindigkeit bzw. von der Reynoldsschen Zahl abhängig ist.

Bei den andern Versuchen werden wir einen gewissen Wandabstand nehmen, und zwar zahlenmäßig den $^3/_7$ Teil von t und die in diesem Wandabstande beherrschende Geschwindigkeit v_t für die Erscheinungen als maßgebend betrachten. Wenn wir nun auf diese v_t-Geschwindigkeit den Widerstandsbeiwert beziehen, so ist:

$$\varepsilon = \psi \left(\frac{v_t}{v_{\text{mitt.}}} \right)^2. \qquad (3)$$

Nun ist dies ε nach meinen bisherigen Rechnungen von der Form des Rauhigkeitselementes und von v_t abhängig, scheint aber von t und d unabhängig zu sein. Auf diese Weise bildet sich wahrscheinlich eine Reynoldssche Zahl; nachdem aber das vorliegende Material bei weitem nicht ausreicht, die Abhängigkeit zwischen ε und den verschiedenen Variabeln festzustellen, habe ich mich bloß darauf beschränkt, Umrechnungsformeln aufzustellen, die nur benützt werden können, wenn die Form des Rauhigkeitselementes und v_t, damit also selbst ε unverändert bleibt. Damit war es jedoch möglich geworden, das vorliegende Versuchsmaterial — bei welchem

Digitized by Google

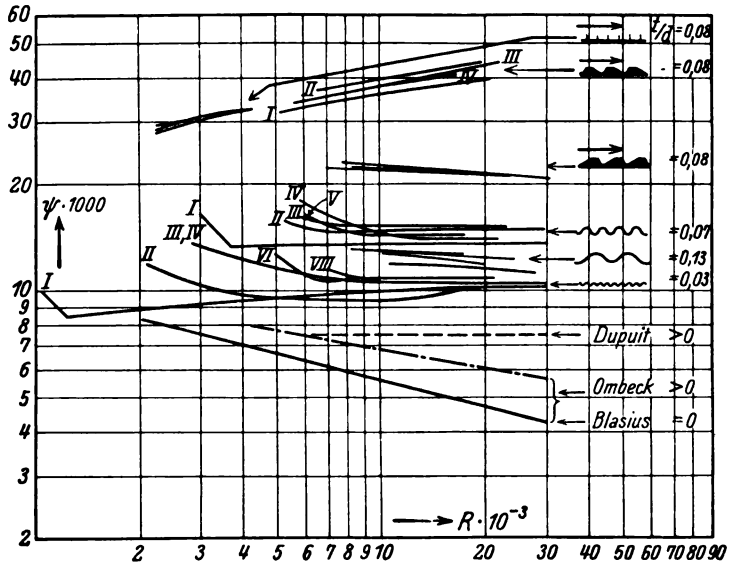


Fig. 4.

ja alle vier oben erwähnten Variabeln sich geändert haben — auf gleiche t und d umzurechnen und damit die Versuchsergebnisse doch übersichtlicher zu machen.

Wenn wir nämlich solche Versuchsreihen haben, wie die Frommsche und die eigene, wo die geometrische Ähnlichkeit nicht vollkommen ist $\left(\frac{t}{d} \neq \text{const.}\right)$, aber die Form des Rauhigkeitselementes unverändert bleibt, dann können wir aus einem Widerstandsbeiwert (ψ_1) einen andern (ψ_2) berechnen, wenn der Wert ε gleich groß bleibt, also nach obigen, wenn v_t den gleichen Wert hat. Natürlich wird die Geschwindigkeitsverteilung der zwei Strömungen verschieden sein, und zwar sind die Verteilungsgesetze[1]) im Innern der Flüssigkeit:

$$\frac{v_t}{v_{\max}} = 1 - 2{,}1\sqrt[3]{\psi}\left(1 - \frac{t}{d}\right)^2 \qquad (4)$$

und bei mäßiger Rauhigkeit in der Wandnähe

$$\frac{v_t}{v_{\max}} = \left(\frac{t}{d}\right)^{0{,}1 + 1600\,\psi^3}. \qquad (5)$$

Wenn wir nun von der Änderung des Wertes $\frac{v_{\text{mitt.}}}{v_{\max}}$ Abstand nehmen, dann ergibt sich zur Berechnung bei verschiedenen $\frac{t}{d}$:

$$\sqrt{\frac{\psi_1}{\psi_2}} = \frac{1 - 2{,}1\sqrt[3]{\psi_1}\left(1 - \frac{t_1}{d_1}\right)^2}{1 - 2{,}1\sqrt[3]{\psi_2}\left(1 - \frac{t_2}{d_2}\right)^2}. \qquad (6)$$

1) Die Formeln (4) und (5) sind in meinem anderen Artikel über „Geschwindigkeitsverteilung usw." abgeleitet, siehe dort die Gleichungen (12) und (14) (diese Zeitschr. **30**, 543 u. 545. 1929).

beziehungsweise:

$$\frac{\psi_1}{\psi_2} = \left(\frac{t_1 d_2}{t_2 d_1}\right)^{2\,(0{,}1 + 1600\,\bar{\psi}^3)}. \qquad (7)$$

Dabei ändert sich auch die Reynoldssche Zahl, und zwar nach Gleichung (3) finden wir:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{v_{\text{mitt.}\,1} \cdot d_1}{v_{\text{mitt.}\,2} \cdot d_2} = \frac{d_1}{d_2}\sqrt{\frac{\psi_2}{\psi_1}}. \qquad (8)$$

Versuchen wir diese Formeln erst für glatte Rohre anzuwenden. Bei diesen ist nämlich ($t_1 = t_2$) und damit:

$$\frac{\psi_1}{\psi_2} = \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^{-2\,(0{,}1 + 1600\,\bar{\psi}^3)} = \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^{-2n}. \qquad (9)$$

Um aber auch das zu erreichen, daß bei verschiedenen Rohrdurchmessern $\psi = f(R)$ doch eine eindeutige Funktion bleibe, muß

$$\frac{\psi_1}{\psi_2} = \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^{-2n} \cdot \left(\frac{\psi_1}{\psi_2}\right)^{-n} \qquad (10)$$

sein, also es wird sein:

$$\psi = \psi_0 R^{-\frac{2n}{1+n}}. \qquad (10)$$

Die Ableitung dieser Formel aus der Geschwindigkeitsverteilung ist mehrfach geschehen (siehe besonders die Arbeiten Prandtl und v. Kármán), diesmal mit Hilfe der Funktion $\varepsilon = f(v_t)$ statt eines Ansatzes zwischen Schwerkraft und Geschwindigkeit.

Mit obigen Reduktionsformeln habe ich nun die Frommschen und eigene Messungen auf gewisse (in Fig. 4 angegebene) t/d-Werte und auf gleichen ($d = 22{,}5$ mm) Wandabstand umgerechnet und in Fig. 4 aufgetragen. Wir sehen aus dieser Figur, daß die Widerstandsbeiwerte ($\psi = f(R)$) bei größeren Reynoldsschen Zahlen

Digitized by Google

fächerartig auseinander laufen, wie das schon Ombeck angibt. Sein Ansatz[1]):

$$\psi = \psi_0 \left(\frac{v\,d}{\nu}\right)^m = \psi_0 R^m \qquad (11)$$

scheint eine sehr allgemeine Gültigkeit zu haben, wenn man nur auf denselben l/d-Wert umgerechnete Widerstandsbeiwerte zusammennimmt. Ebenso scheint, daß es eine Reynoldssche Zahl gibt (mit roher Annäherung $R_0 = 400$)[2]), wo die Kanäle auch bei verschiedenster Rauhigkeit den gleichen Widerstand haben. Der Exponent m ändert sich allerdings in weiteren Grenzen, wie bei Ombeck, nämlich von $-\frac{1}{4}$ (glatte Rohre) bis $+\frac{1}{4}$ (Ponceletprofil).

Interessant ist noch das Verhalten der Widerstandsbeiwerte bei kleineren Reynoldsschen Zahlen. Es wurde erst bei glatten Rohren beobachtet, daß zwischen laminaren und turbulenten Strömungen ein Übergangsgebiet ist, in welchem der Widerstand einen sehr unsicheren Verlauf zeigt. Schiller hat sehr eingehend dieses Gebiet untersucht[3]) und gezeigt, daß mit Verkürzung der Anlaufstrecke dieses Übergangsgebiet immer mehr verwischt und länger wird. Bei den Frommschen Versuchen scheint dieselbe Erscheinung zur Geltung zu kommen, nachdem hier bei den verschiedenen Versuchsreihen mit gleichbleibender Anlauflänge (l_0) mit Vergrößerung des Wandabstandes (d), die für die Erscheinungen maßgebende relative Anlauflänge (l_0/d) immer kürzer geworden ist. Zahlenmäßig war die relative Anlauflänge bei kleinstem Wandabstande ($d_I = 8{,}5$ mm) $113\,\frac{d_I}{2}$ und ist bei dem größten Wandabstande auf das Viertel des ursprünglichen (I) Wertes gesunken. Aus der Fig. 4 können wir feststellen, daß bei kleinstem Wandabstand (mit I gezeichnet) kein Übergangsgebiet war, bei größeren Wandabständen dagegen (bei II, III usw.) wird das Übergangsgebiet immer größer.

D. Zusammenfassung.

1. Die Untersuchung zeigt, daß, wenn wir die verschiedenen Meßergebnisse auf gleichen Durchmesser umrechnen, besonders bei höheren Reynoldsschen Zahlen ein einheitliches System der Widerstandsbeiwerte, auch bei größter Verschiedenheit der Rauhigkeit sich ergibt.

2. Den größten Einfluß auf den Widerstandsbeiwert hat die Rauhigkeit und die Geschwindigkeit in einem gewissen Wandabstande, welcher das Mehrfache der Größe der Wandunebenheiten ist.

3. Der Widerstandsbeiwert scheint mit der Reynoldsschen Zahl nach der Ombeckschen Formel sich zu ändern.

Göttingen, Juli 1929.

(Eingegangen 28. Juli 1929.)

1) Verein Deutscher Ingenieure, Forschungsheft 158.

2) Es ist vielleicht kein Zufall, daß diese Reynoldssche Zahl in der Nähe des Übergangsgebietes fällt.

3) Verein Deutscher Ingenieure, Forschungsheft 248.

Die Geschwindigkeitsverteilung bei gradlinigen turbulenten Strömungen.

Von M. F. Treer (Budapest).

Das Problem, welches ich diesmal betrachte, ist Jahrhunderte alt; und wenn es noch immer nicht gelöst ist, zeigt das die ungeheure Verwickeltheit der turbulenten Flüssigkeitsströmungen. Die diesbezüglichen Untersuchungen[1]) gingen natürlich in der Richtung, immer weiter in Details zu dringen, sie wurden aber dabei in solchem Maße verwickelt, daß oft die Lösung der Probleme eine Weiterentwicklung der Mathematik abwarten muß. Im Lichte dieser vorläufigen Arbeiten werden meine Annäherungen zu roh erscheinen und manche Behauptungen fremd klingen, die unerwartete Einfachheit der Lösungen veranlaßt mich aber, die zunächst nur als Interpolation eingeführten Ansätze doch in ein einheitliches Gedankensystem zusammenbringen.

Die bisherigen Arbeiten nehmen fast alle die Randbedingungen an (die Flüssigkeit haftet an der Wand) und suchen die Differentialgleichungen der Flüssigkeitsströmungen und dann die Lösungen dieser Gleichungen. Die vorliegende hält dagegen die Navier-Stokesschen Gleichungen fest — indem allerdings ein erhöhter Reibungskoeffizient eingeführt wird — und sucht geeignete Randbedingungen. Es entsteht dann an der Wand ein Geschwindigkeitssprung, welcher von vornherein in der Wandnähe die Gültigkeit der Lösungen ausschließt; das dadurch entstehende Gebiet macht aber nicht mehr aus, als den zehnten bis fünften Teil des Ganzen.

Die Betrachtungen haben gewisse formelle Ähnlichkeit mit Interpolationsformeln von Ba-

1) Diesbezügliche Betrachtungen und zuhörige Literatur befindet sich gut zusammen im Handbuche: Geiger u. Scheel, Handb. d. Physik, Band VII, Kap. 2.

Digitized by Google

zin[1]), mit Untersuchungen Gümbels[2]), schließen sich aber eng an Arbeiten von J. J. Boussinesq[3]) und besonders an eine von T. E. Stanton[4]). Wenn wir nämlich die Navier-Stokesschen Gleichungen aufschreiben:

$$u\frac{\partial u}{\partial x}+v\frac{\partial u}{\partial y}+w\frac{\partial u}{\partial y}=-\frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial x}+\bar{\nu}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 n}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right) \quad (1)$$

dann ist es möglich, für ν einen beliebig großen, aber im Innern der Strömung unverändert bleibenden Ansatz einzuführen, und zwar nach Stanton:

$$\bar{\nu}=k\cdot v_c\cdot r_c, \quad (2)$$

wobei v_c die Geschwindigkeit in einem festen im übrigen aber willkürlich gewählten Punkte und r_c eine passend gewählte Länge ist. In unseren Rechnungen werden wir immer für v_c die maximale Geschwindigkeit, und für r_c den Wandabstand der maximalen Geschwindigkeit wählen.

Wir sehen schon, daß die Verhältniszahlen der Geschwindigkeit und Länge eine Rolle spielen müssen, deshalb führen wir in den Navier-Stokesschen Gleichungen dimensionslose Größen ein nach den Festsetzungen:

$$u=v_c\cdot u_1,\ v=v_c v_1,\ w=v_c w_1;\ x=r_c x_1,$$
$$y=l_c y_1,\ z=r_c z_1;\ p=\frac{\varrho}{2}v_c^2\cdot p_1 \quad (3)$$

und erhalten:

$$u_1\frac{\partial u_1}{\partial x_1}+v_1\frac{\partial u_1}{\partial y_1}+w_1\frac{\partial u_1}{\partial z_1}=-2\frac{\partial p_1}{\partial x_1}+k\left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2 u_1}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2 u_1}{\partial z_1^2}\right). \quad (4)$$

Also bei geometrisch ähnlichen Wänden wird nur dann auch die Strömung geometrisch ähnlich verlaufen, wenn der einzige empirische Wert k auch derselbe ist. Bei laminaren Strömungen ist das identisch mit Forderung der gleichen Reynoldsschen Zahl, denn es ist:

$$R=\frac{v_c\cdot r_c}{\nu}=\frac{1}{k}. \quad (5)$$

Bei turbulenten Strömungen dagegen wird die Reynoldsschen Zahl nur in mittelbarer Weise eine Rolle spielen, nachdem k selbst von der Reynoldssche Zahl abhängig sein kann. Es kommt aber sehr oft vor, daß k unabhängig von der Geschwindigkeit ist, wie in den folgenden zwei Kapiteln bei mittlerer Rauhigkeit, dann ist auch die Flüssigkeitsströmung unabhängig von der Reynoldsschen Zahl. Nun habe ich für k in meinen Rechnungen einen merkwürdigen Ansatz gefunden, daß k hauptsächlich von der spezifischen Seherkraft (ψ), abhängig ist, nämlich:

$$k=0{,}31\,\bar{\psi}^{0'6}\cdot\frac{r_c}{r_1}, \quad (6)$$

wobei r_1, der hydraulische Radius (also Strömungsquerschnitt durch benetzten Umfang) und $\bar{\psi}$ zahlenmäßig gleich mit dem Widerstandsbeiwerte eines geraden Rohres ist, welcher beziehend auf diesen Radius und auf die größte Geschwindigkeit sich ergibt.

Nachdem in der Wandnähe die obigen Ansätze schon nicht richtig sind, habe ich zur Beurteilung der Vorgänge auch den Prandtlschen Ansatz beigezogen:

$$\tau=\varrho\cdot l^2\left(\frac{dv}{dy}\right)^2 \quad (7)$$

oder dimensionslos geschrieben:

$$\tau_1=\frac{\tau}{\frac{\varrho}{2}\cdot v_c^2}=2l_1^2\left(\frac{dv_1}{dy_1}\right)^2. \quad (8)$$

Nun sind im folgenden zwei Gruppen der geradlinigen Flüssigkeitsströmungen durchgerechnet, und zwar die Geschwindigkeitsverteilung in geraden Rohren, und dieselbe in der Nähe von Platten, die längs einer Flüssigkeitsströmung eingetaucht sind. Wir werden dabei sehen, wie mit Hilfe der obigen Gleichungen die Strömungen im Flüssigkeitsinnern zu beschreiben sind.

A. Die Geschwindigkeitsverteilung in geraden Rohren.

In diesem Falle sind die dimensionslosen Navier-Stokesschen Gleichungen:

$$o=-2\frac{dp_1}{dx_1}+k\left(\frac{dv_1^2}{dy_1^2}\right)=2\psi\frac{r}{r_c}+k\frac{d^2v_1}{dy_1^2}, \quad (9)$$

wobei $\bar{\varphi}$ der Widerstandsbeiwert ist, auf den hydraulischen Radius (r) und die maximale Geschwindigkeit ($v_c=v_{\max}$) bezogen. Die Geschwindigkeit (v_1) in dem Rohre aus (9) wird:

$$v_1=-\frac{\bar{\psi}}{k}\cdot\frac{r}{r_c}(y_1^2+c), \quad (10)$$

wobei die Konstante c:

$$c=-\frac{k}{\psi}\cdot\frac{r}{r_c}. \quad (11)$$

Damit ist die Geschwindigkeitsverteilung:

$$v_1=1-\frac{\psi}{k}\frac{r}{r_c}y_1^2=1-ay_1^2. \quad (12)$$

1) H. Bazin, Mém. prés. à l'ac. des sciences, Bd. 19, Jahrg. 1865.
2) Jahrbuch d. Schiffbautechn. Gesellschaft 1913, S. 393.
3) J. J. Boussinesq, Eaux courantes.
4) T. E. Stanton, Proceedings of the Royal Society, London, Serie A. Vol. 85, page 366.

Digitized by Google

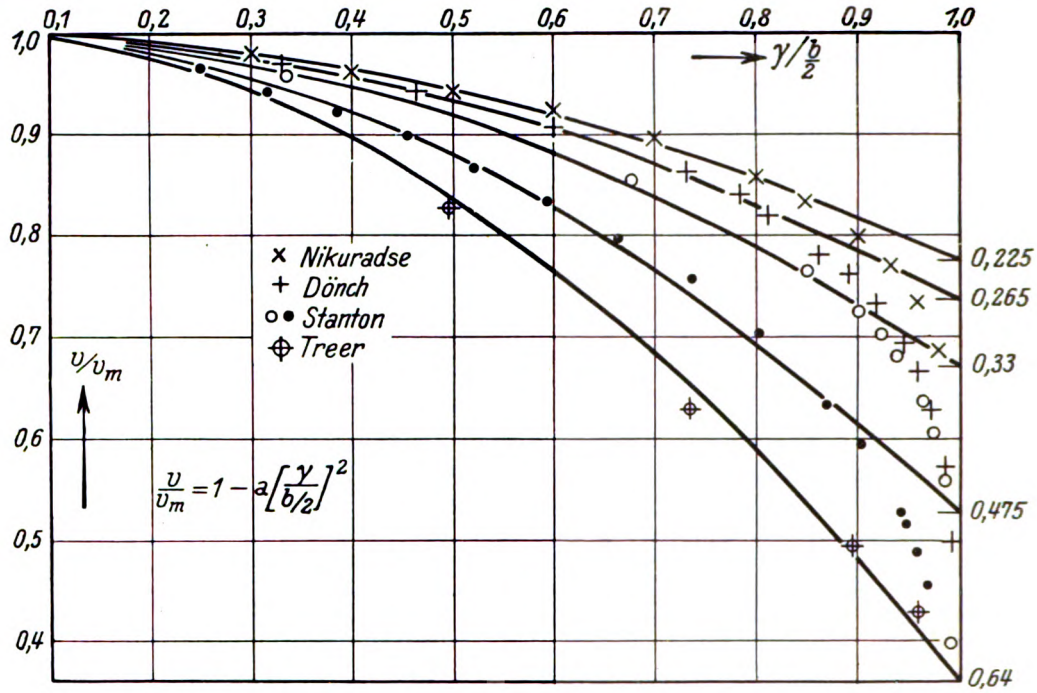


Fig. 1.

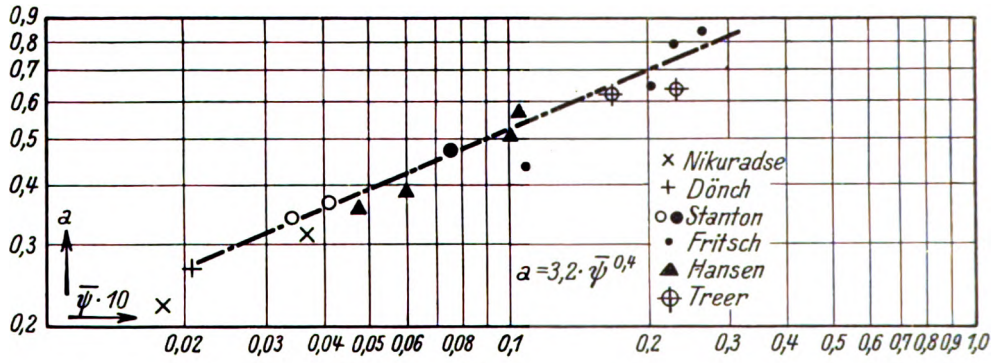


Fig. 2.

D. h., daß die Geschwindigkeitsverteilung eine Parabel ist ebenso, wie bei laminaren Strömungen, nur die Geschwindigkeit an der Wand ($y_1 = 1$) hat einen endlichen von der Wandrauhigkeit abhängigen Wert.

Nun habe ich eine große Reihe ausgemessener Geschwindigkeitsverteilungen nachgerechnet und von ihnen in Fig. 1 die fünf wichtigsten aufgetragen, und zwar die folgenden: 1. Die neuesten Messungen von Nikuradse für eine Reynoldssche Zahl 2×10^6, 2. Die Dönchschen Messungen bei mittleren Reynoldsschen Zahlen ($R \cong 200{,}000$), 3. Zwei Messungen von Stanton für glatte Rohre ($R \cong 70{,}000$), bzw. mit Gasgewinde künstlich rauhgemachtem Rohre. 4. Schließlich eine Reihe von eigenen Messungen[1]) bei sehr hohem Widerstandsbeiwert (mit Ponceletprofil 20 mm Teilung). Wir sehen aus der Fig. 1, daß die für die einzelnen Meßserien eingezogenen Parabeln abgesehen von der Wandnähe weniger als ein Prozent von den Versuchswerten abweichen. Mit der Gleichung (12) können wir also die Geschwindigkeitsverteilung auch bei extremer Verschiedenheit der Rauhigkeit angeben bis zu einem gewissen Abstand von der Wand, welcher $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ des Rohrdurchmessers ausmacht.

Bei Berechnung der Geschwindigkeitsverteilung müssen wir aber noch die Grenzgeschwindig-

1) Näheres über diese Messungen sind in meinem vorangehenden Artikel über „Widerstandsbeiwert usw." zu finden (diese Zeitschr. **30**, 539, 1929).

Digitized by Google

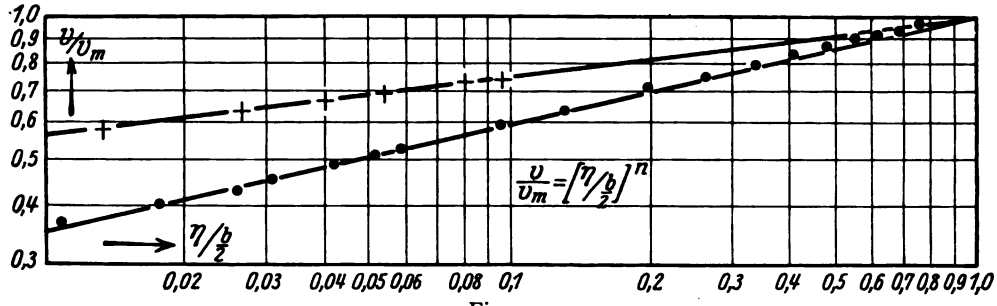


Fig. 3.

keit ($v_x = 1 - a$) kennen, deshalb habe ich sämtliche von mir ausgerechneten (a) Werte in Fig. 2 logarithmisch aufgetragen und die Gerade $a = 3{,}2\,\bar{\psi}^{0{,}4}$ eingezogen. Es ist zu sehen, daß die Grenzgeschwindigkeit nur von dem Widerstandsbeiwert bzw. spezifischer Schwerkraft abhängig ist und deshalb werden wir weiter $a = 3{,}2\,\bar{\psi}^{0{,}4}$ nehmen.

An dieser Stelle der Untersuchungen wird es nicht ohne Interesse sein nachzurechnen, wie sich der Geschwindigkeitsunterschied $v_{max} - v$ in Abhängigkeit von dem Spannungsabfall $\frac{dp}{dx} = \bar{\psi}\frac{\varrho}{2r} \cdot v_{max}^2$ gestaltet.

$$v_{max} - v = 3{,}2\,\bar{\psi}^{0{,}4} \cdot v_{max} \cdot y_1^2, \qquad (13)$$

das heißt, daß bei demselben Rohre bei gleichem Spannungsabfall die Profile der Geschwindigkeitsverteilung auch bei größter Verschiedenheit der Wandrauhigkeit ähnlich sind. Diese Erkenntnis hat schon Fritsch in Aachen angebahnt[1]).

Nun bleibt fraglich, wie die Geschwindigkeitsverteilung in der Wandnähe sich gestaltet, wo

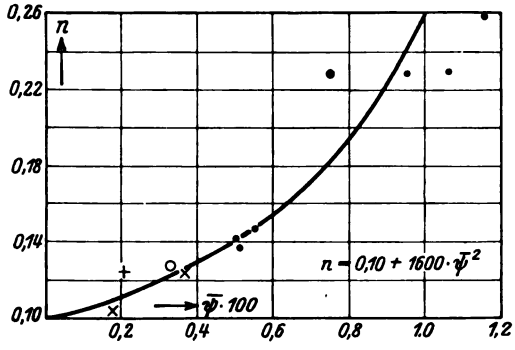


Fig. 4.

die Gleichung (12) ihre Gültigkeit verliert. Um in dieser Grenzschicht wenigstens eine Interpolationsformel anzugeben, habe ich viele Ansätze durchgerechnet außer den wohl bekannten: Ellipse, verschiedene Parabeln, logarithmische Kurven usw., aber keinen allgemein gültig gefunden. Deshalb habe ich die Geschwindigkeitsprofile auf logarithmisches Papier aufgetragen (wie in Fig. 3, wo aber nur die zwei wichtigsten von Dönch und Stanton eingezeichnet sind) und daraus eine rein empirische Formel abgeleitet:

$$v_1 = (1 - y_1)^{0{,}1 + 1600\,\bar{\psi}^2}. \qquad (14)$$

Das ist nichts anderes wie das wohl bekannte Prandtl-Kármánsche Gesetz, nur der Expo-

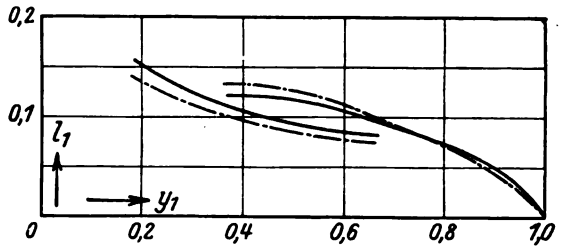


Fig. 5.

nent ist hier von der Wandrauhigkeit abhängig. In Fig. 4 habe ich aufgetragen den oben angegebenen Exponenten (n) in Abhängigkeit von ($\bar{\psi}$) und angedeutet die verschiedenen gerechneten Werte, und zwar die zwei aus Fig. 3 und andere aus Messungen von Nikuradse (x) und Fritsch (·). Die große Streuung, besonders bei größerer Rauhigkeit, weist auf die Notwendigkeit weiterer derartiger Versuche hin.

Mit Hilfe der gewonnenen Beziehungen wollen wir nun die relative Mischlänge (l_1) ausrechnen. Diese folgt aus der Gleichung (8):

$$\tau_1 = 2\,l_1^2\left(\frac{dv_1}{dy_1}\right)^2 = \bar{\psi} \cdot y_1. \qquad (15)$$

Berechnet man aber den Differentialquotienten von v_1 nach den Gleichungen (12) und (14), so ergibt sich die Mischlänge:

$$l_1 = \sqrt{\frac{\bar{\psi} \cdot y_1}{8a^2 \cdot y_1^2}} = 0{,}106\,\frac{\sqrt[10]{\bar{\psi}}}{\sqrt{y_1}} \qquad (16)$$

beziehungsweise:

$$l_1 = \frac{1}{n}\sqrt{\frac{\bar{\psi}}{2}}(1 - y_1)^{1-n}\sqrt{y_1}. \qquad (17)$$

1) Zeitschr. für angew. Math. u. Mech., Jahrg. 1928, S. 214, Abb. 24.

Digitized by Google

Von diesen beiden Formeln ist (16) im Flüssigkeitsinnern gültig, (17) dagegen in der Wandnähe; in der Rohrmitte sind die Messungsergebnisse unsicher. Dementsprechend habe ich in Fig. 5 die aus den beiden Formeln berechneten Werte aufgetragen, voll ausgezogen die zu $\psi = \frac{1}{100}$ (Fritsch Rauh I entsprechend) und strichpunktiert die zu $\bar{\psi} = \frac{1}{300}$ (glatte Rohre) gehörigen Werte. Die relative Mischlänge vermindert sich mit Annäherung an die Wand, um dort Null zu werden. Bei Steigerung der Wandrauhigkeit ist die Änderung sehr klein. Im Rohrinnern finden wir eine allmähliche kleine Vergrößerung der relativen Mischlänge mit der zehnten Wurzel von ψ. In der Wandnähe dagegen verändert sich nur der Verlauf der $l_1 = f(y_1)$, indem die zwei Kurven sich kreuzen, wie es auch Dönch[1]) beobachtet hat.

B. Längs einer Strömung eingetauchte Platte.

Für die Berechnung der Strömung in der Nähe solcher Platten hat Blasius die Navier-Stokes-

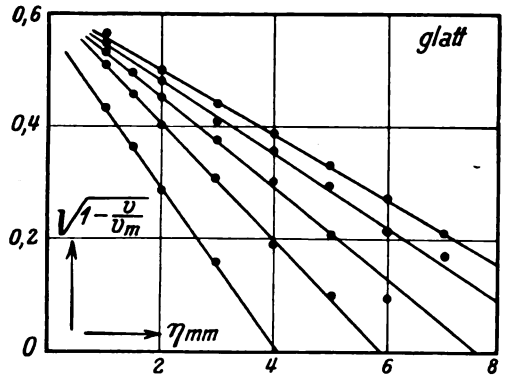


Fig. 6.

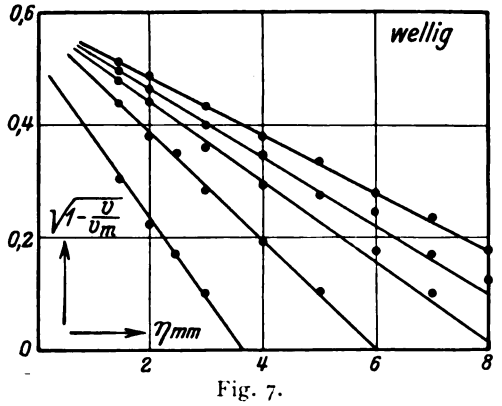


Fig. 7.

sche Gleichung folgendermaßen umgestaltet:

$$\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}\right)\frac{\partial^2\psi}{\partial x \cdot \partial y} = \frac{\nu}{\varrho}\frac{\partial^3\psi}{\partial y^3} \qquad (18)$$

1) Verein Deutscher Ingenieure, Forschungsheft 282, Abb. 28.

dann mit Einführen anderer Veränderlichen:

$$\xi = \sqrt{\frac{v_n l}{\nu}} \cdot \frac{y}{\sqrt{x}} \qquad (19)$$

und

$$\psi = \sqrt{\frac{\varrho}{\nu \cdot v_m}} \cdot \sqrt{x} \cdot \xi \qquad (20)$$

auf die Differentialgleichung:

$$\zeta \cdot \zeta'' = \zeta''' \qquad (21)$$

zurückgeführt und gelöst.

In unserem Falle haben wir nun dieselbe Differentialgleichung, nur die Randbedingungen sind andere und deshalb die $\zeta = f(\xi)$ Funktion viel verwickelter, weil außer den Flüssigkeitseigenschaften auch die Grenzgeschwindigkeit an der Wand eine Rolle spielt.

Wenn aber auch in diesem Falle die Geschwindigkeitsverteilung ähnlichen Gesetzen folgen soll wie bei laminaren Strömungen, so wird das beinahe eine Parabel sein, durch die man ja die Blasius-

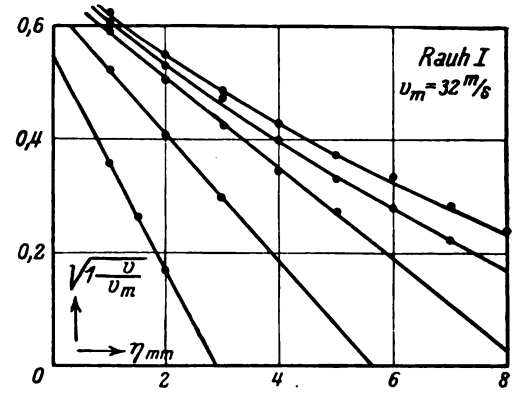


Fig. 8.

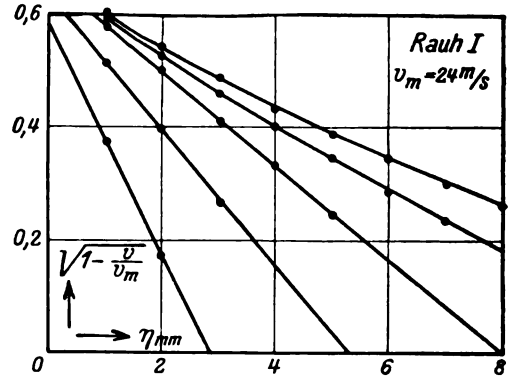


Fig. 9.

sche Geschwindigkeitsprofile recht gut annähern kann:

$$\sqrt{1 - \frac{v}{v_{max}}} = f(y) \sim \sqrt{a}\left(1 - \frac{y}{\delta}\right) \qquad (22)$$

Digitized by Google

die linke Seite der Gleichung wird also angenähert eine Gerade sein, wenn unsere Ansätze anwendbar sind.

Um nun die Richtigkeit der Gleichung (22) zu prüfen, habe ich alle mir zugänglichen systematischen Versuchsreihen durchgerechnet und die wichtigsten in Fig. 6—16 zusammengestellt. Zu diesen Rechnungen geeignete Versuchsreihen habe ich drei gefunden: die Hansensche[1]) (Fig. 6—12), wo glücklicherweise für die untersuchten Platten auch der Widerstandsbeiwert im Gerinne festgestellt wurde, dann die Versuche von v. d. H. Zijnen[2]) (Fig. 13—15) und eine Reihe von Riabouchinsky[3]) (Fig. 16). Die letzte muß man mit gewisser Vorsicht behandeln, nachdem hier — umgekehrt wie bei den anderen — die Wandbegrenzung in Bewegung gesetzt wurde. Die Versuchseinrichtung bestand nämlich aus einem 1,5 m breiten Gummiriemen, welcher als unendliches Band auf zwei Trommeln mit 12 m Wellenabstand gespannt war. Wenn so ein Getriebe mit 16 m/sec Umfangsgeschwindigkeit in Bewegung gesetzt wird, sind Wanderschütterungen recht möglich, eine Durchwirbelung des ganzen Raumes kann vorkommen,

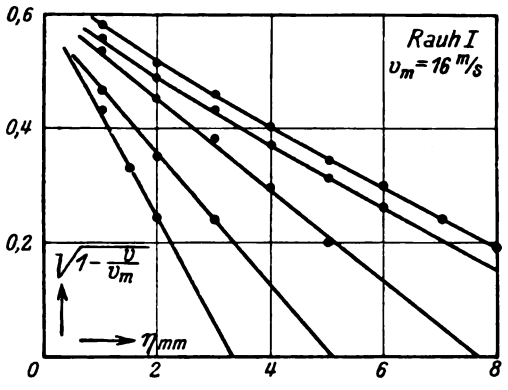


Fig. 10.

und ähnliche Erscheinungen können sehr leicht Einfluß haben. Auch das Pitotrohr war bei diesen Messungen abnormal gestaltet. Doch die Messungen sind sehr sorgfältig ausgeführt (z. B. die Zweidimensionalität der Strömung nachgeprüft) und gehen in einem so großen Maßstabe, daß ich sie doch in Rechnung gezogen habe.

Nun sind also in Fig. 6—16 die oben erwähnten $\sqrt{1-\frac{v}{v_{max}}}$-Werte aufgetragen in Abhängigkeit von dem Wandabstande (y). Es ist zu sehen, daß die Meßpunkte bei den meisten Profilen auf Geraden liegen. Zu gewissen Ausnahmen gehören die rückwärts liegenden ($x = 40{,}50$ cm) Meßquerschnitte bei Rauh I Platte, die Ausbuch-

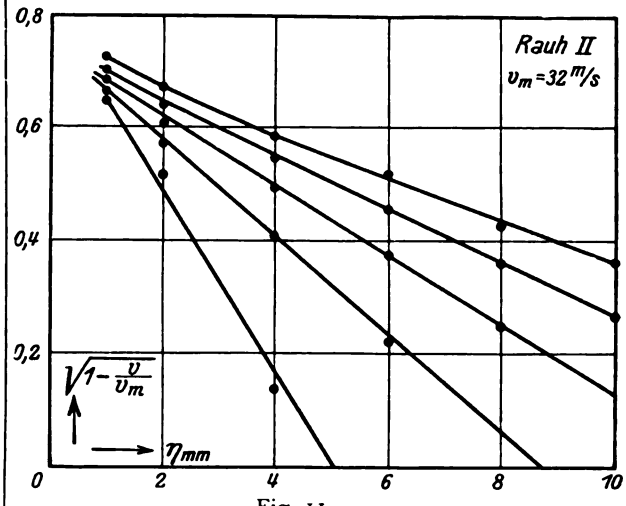


Fig. 11.

tungen bei (B) in Fig. 13 und 14 und eine entgegengesetzte bei (C) in Fig. 15 und 16. Diese Erscheinungen zeigen aber keine Regelmäßigkeit. Die Geschwindigkeitsverteilung quer zu einer Platte ist also eine Parabel, nur in der unmittelbaren Nachbarschaft der Wand zeigt sie einen Verlauf wie es auch in der Wandnähe der Rohre (Fig. 1) ganz ähnlich zu beobachten ist.

Wenn wir in Fig. 6—16 auf $f(y)$ je eine Gerade legen, dann bekommen wir zwei Schnittpunkte auf der Koordinatenachse, die Grenzgeschwindigkeit an der Wand und die Grenzschichtdicke in

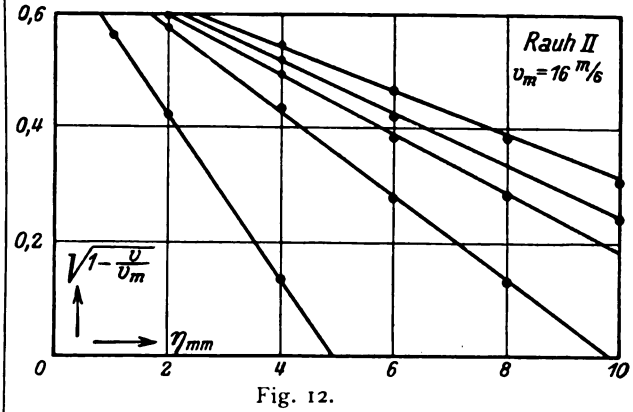


Fig. 12.

der Strömung. Diese Größen wollen wir näher untersuchen.

Von der Grenzgeschwindigkeit sehen wir, daß ihre Änderung längs der Strömung unsystematisch ist, so daß ich die Grenzgeschwindigkeit

1) Zeitschr. f. angew. Mathem. u. Mech., Jahrg. 1928, S. 185.

2) Mededeeling No. 10 Labor. voor Aerodyn. en Hydrodyn. d. T. H. Delft.

3) Bulletin de l'Institut Aerodynamique de Koutchino. Fascicule 5, Pag. 51.

Digitized by Google

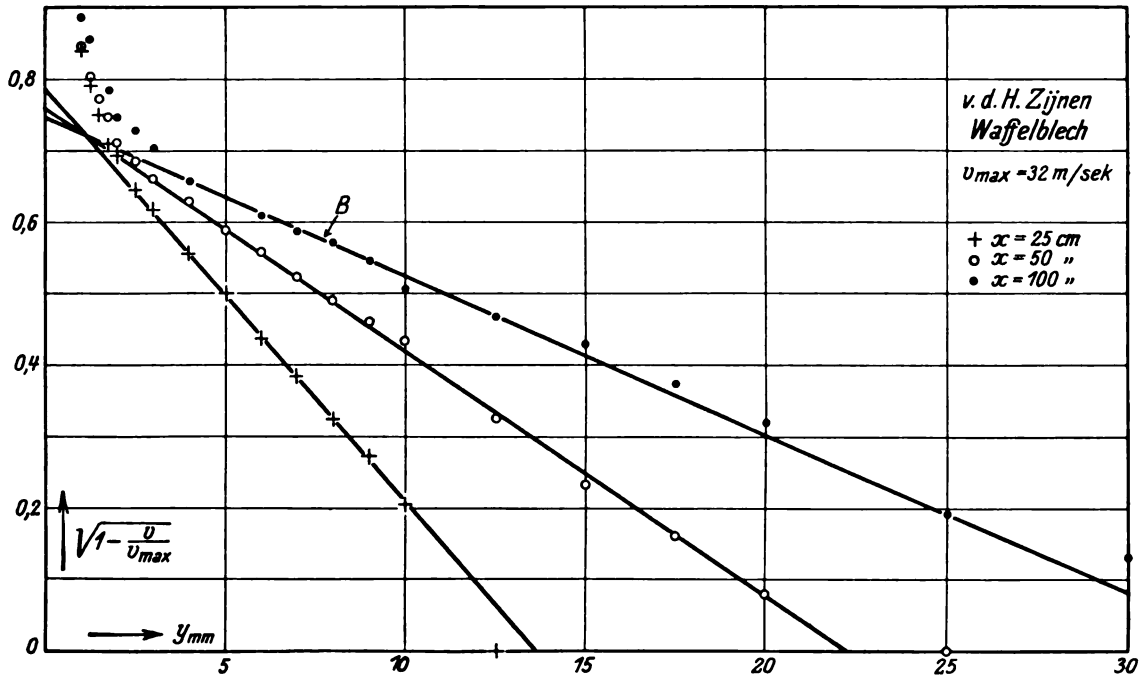


Fig. 13.

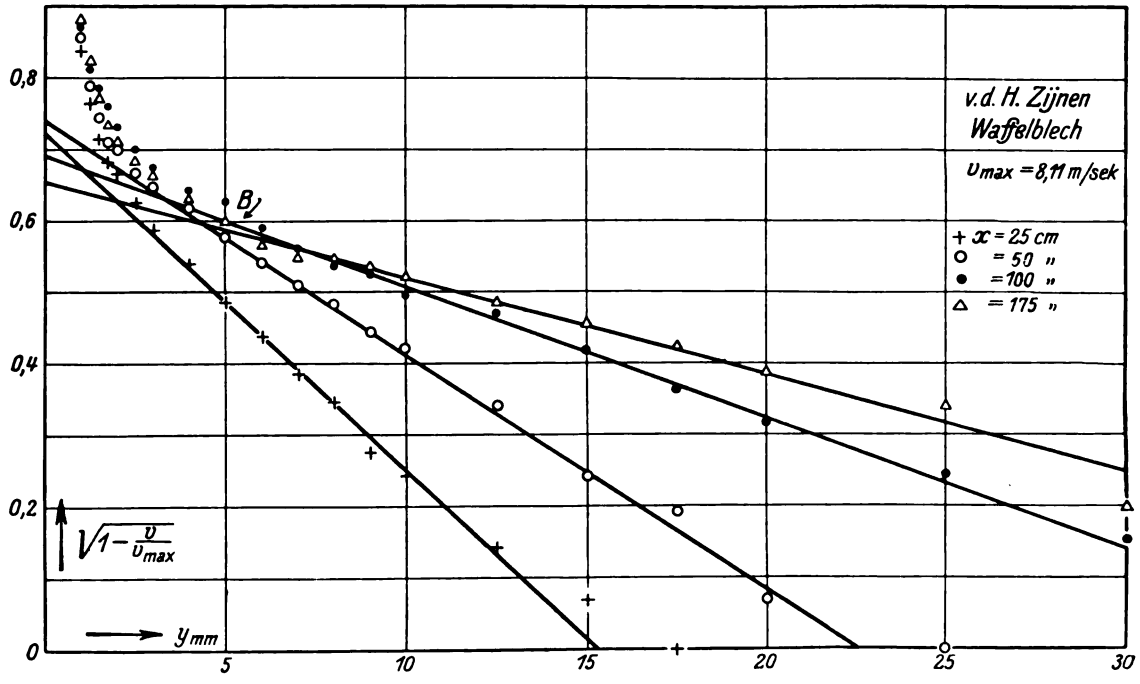


Fig. 14.

(natürlich nur innerhalb der vorliegenden Versuchsgrenzen) von der Strömungstiefe bzw. Plattenlänge unabhängig nehme. Damit bekam ich aus Fig. 6—12 vier Werte für die Grenzgeschwindigkeit, welche ich in Fig. 2 (mit Δ angedeutet) zu denjenigen Widerstandsbeiwerten aufgetragen habe, die bei der Messung des Rohrwiderstandes des betreffenden Rauhigkeitsele-

Digitized by Google

mentes gewonnen sind. Die so aufgetragenen vier Punkte liegen sehr gut an dieser Geraden $a = 3{,}2\,\bar{\psi}^{0,4}$), welche wir oben bei Rohren und

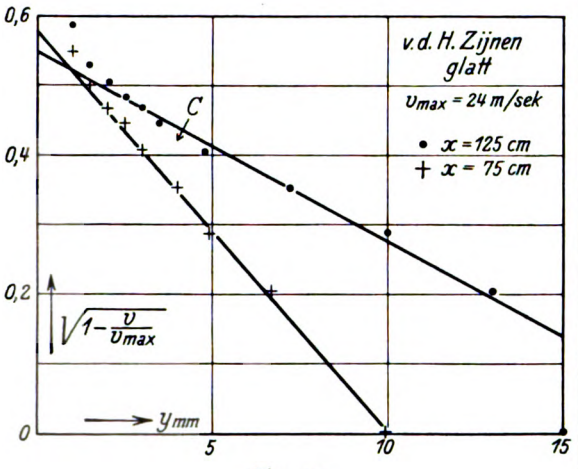


Fig. 15.

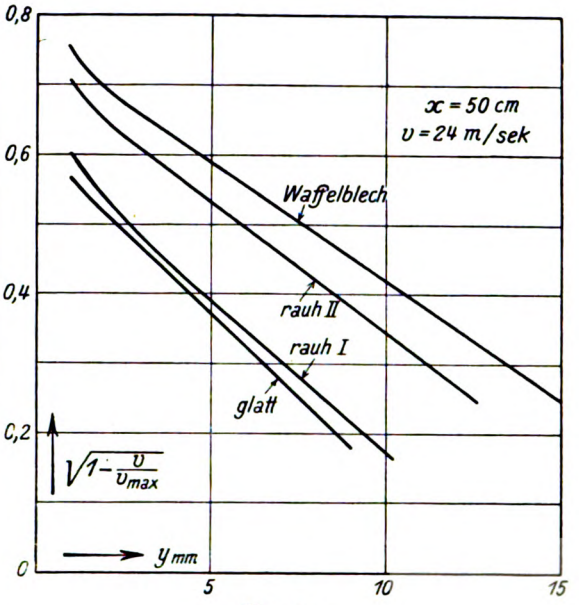


Fig. 17.

Kanälen ermittelt haben. Das weist auf die überraschende Erscheinung hin, daß die Grenzgeschwindigkeit eines Rauhigkeitselementes für die beiden Strömungen den gleichen Wert hat. Mit anderen Wörtern ausgedrückt: Die sämtlichen Geschwindigkeitsprofile in der Anlaufstrecke können auf die gleiche Grenzschichtdicke umgerechnet mit dem halben Geschwindigkeitsprofile des Rohres nach der Anlaufstrecke in Deckung gebracht werden.

Wie gestaltet sich nun der andere Grenzwert, die Grenzschichtdicke? Zum Überblick habe ich die zu 50 cm Tiefe und 24 m/sec. Geschwindigkeit gehörigen Verteilungskurven aus den Fig. 6, 9, 11 und 13 in Fig. 17 zusammengezeichnet, um zu zeigen, daß die Geschwindigkeitsverteilung auch bei ganz verschiedener Rauhigkeit einen ähnlichen Verlauf hat, und ein einheitliches System bildet, ganz so, wie wir es bei Rohren in Fig. 1 gefunden haben. Nachdem das auf eine einheitliche Änderung der Grenzschichtdicke deuten kann, habe ich nun diese aus Fig. 6—14 ermittelt und in Fig. 18 aufgetragen. Die logarithmisch aufgetragenen Werte können in Abhängigkeit von der

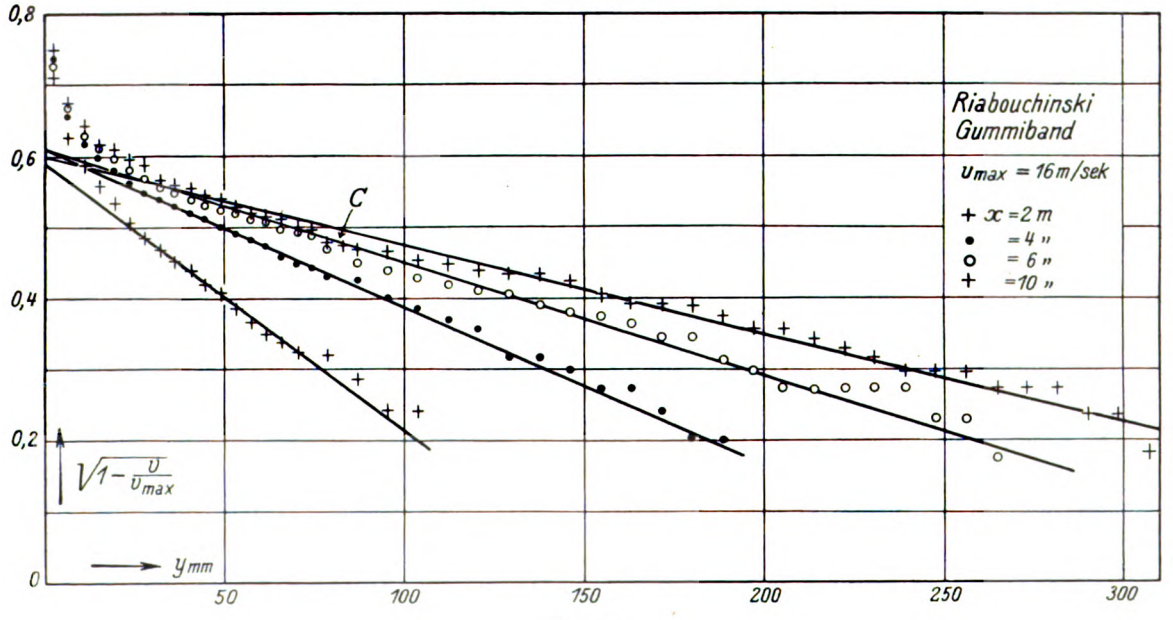


Fig. 16.

Digitized by Google

Plattenlänge (x) meistens gut durch Potenzkurven angenähert werden, und zwar:

Glatt und wellig (Hansen)	$\delta_{mm.} =$	$17{,}5\ x^{0{,}66}_{m.}$
Rauh I	„	$= 23{,}5\ x^{0{,}91}$
Rauh II	„	$= 33\ x^{0{,}81}$
Waffelblech (v. d. H. Zijnen)		$= 33{,}5\ x^{0{,}63}$

Man kann also behaupten, daß die Grenzschichtdicke mit der Plattenlänge etwas weniger zunimmt, als proportional, und bei gleicher Plattenlänge je rauher die Platte ist, desto größer die Grenzschichtdicke. Zahlenmäßig weisen aber die verschiedenen Profile sehr große Verschiedenheit auf, was auf die Notwendigkeit weiterer systematischer Versuche hinweist. Die obigen Formeln habe ich deshalb nur als Interpolation benützt und damit den spezifischen Widerstand der

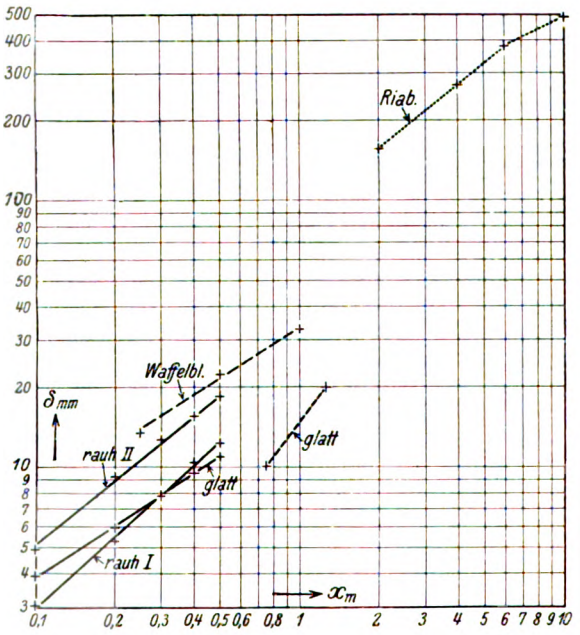


Fig. 18.

Platten ausgerechnet. Die Schubkraft (τ) an einem Längenelement (dx) ist nämlich:

$$\tau = \varrho \frac{d}{dx} \int_0^\delta v\,(v_{max} - v)\,dy \qquad (23)$$

und der spezifische Widerstand:

$$\overline{\psi} = \frac{\tau}{\varrho/_2 \cdot \overline{v_{max}{}^2}} = 2 \frac{d}{dx} \int_0^\delta v_1\,(1 - v_1) \qquad (24)$$

setzt man v_1 aus (22) ein, so wird:

$$\overline{\psi} = -2a \frac{d\delta}{dx} \left\{ \left[\frac{1}{3} - \frac{a}{5} \left(1 - \frac{y}{\delta}\right)^2 \right] \left(1 - \frac{y}{\delta}\right)^3 \right|_0^\delta$$

$$= 2a \left(\frac{1}{3} - \frac{a}{5} \right) \frac{d\delta}{dx}. \qquad (25)$$

Diesen Wert in Abhängigkeit von der Plattenlänge (x) habe ich in Fig. 19 aufgetragen, und

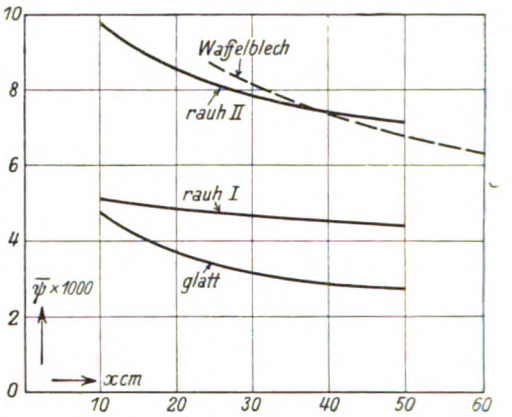


Fig. 19.

wir sehen, daß er langsam mit der Plattenlänge sich vermindert und die gleiche Größenordnung hat, wie der Widerstandsbeiwert in Kanälen.

Ähnlich wie im vorigen Abschnitte habe ich auch hier die relative Mischlänge berechnet. Aus den Gleichungen (8) und (24):

$$\tau_1 = 2 l_1^2 \left(\frac{dv_1}{dy_1} \right)^2 = \overline{\psi} \qquad (26)$$

damit bekommen wir für eine gewisse Wandnähe den Grenzwert:

$$l_1 = \sqrt{\frac{\overline{\psi}}{8a^2}} \qquad (27)$$

Die Zahlenwerte habe ich in Fig. 20 aufgetragen. Die Größe von l_1 ist ähnlich wie bei

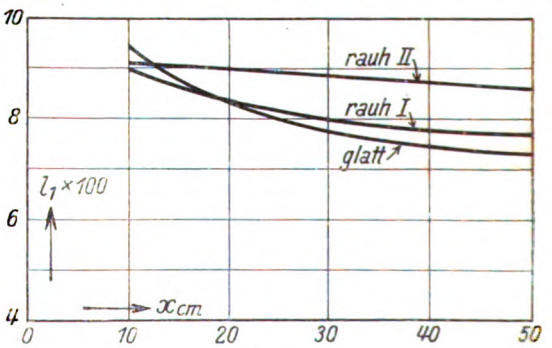


Fig. 20.

geraden Rohren in der Wandnähe und bleibt innerhalb der Versuchsgrenzen längs der Platte

Digitized by Google

ziemlich unverändert. Auch die Rauhigkeit scheint sehr kleinen Einfluß auf die Mischlänge zu haben.

Ich bemerke noch, daß zu ähnlichen Untersuchungen auch das Problem der freien Strahlgrenze sehr geeignet ist. Diese Untersuchungen hat schon W. Tollmien[1]) sehr schön durchgeführt, und zwar mit der Annahme, daß die relative Mischlänge (l_1) unverändert ist im ganzen Gebiete der Strömung. Wenn wir in einer solchen Strömung die Grenzschichtdicke so definieren, daß mit den Bezeichnungen aus dem erwähnten Artikel von Tollmien $\delta = 0{,}19 \sqrt[3]{2 \cdot C^2} + \eta_1$ sei, dann können wir aus der Mischlänge nach Tollmien ($l_t = c$) die für die Gleichung (8) entsprechende berechnen:

$$l_1 = \frac{l_t}{\delta \sqrt{2}} = \frac{0{,}0175}{1{,}17 \cdot 0{,}0845 \cdot \sqrt{2}} = 0{,}125 . \quad (28)$$

Das ist in guter Übereinstimmung mit den in Fig. 5 für das Rohrinnere angegebenen Werten.

Zusammenfassung:

1. Die Gestalt der Geschwindigkeitsprofile ist nur von der reduzierten Scherkraft $\bar{\psi} = \frac{\tau}{\varrho \sqrt{2} \cdot v_{\max}^2}$ abhängig, gleichgültig wie diese sich ändert, ob durch Änderung der Rauhigkeit oder der Reynoldsschen Zahl.

2. Abgesehen von der Wandnähe ($^1/_{10}$ bis $^1/_5$ des Wandabstandes der maximalen Geschwindigkeit) ergab sich eine einfache Näherung: Darstellung durch Parabeln, die man aus den Navier-Stokesschen Gleichungen lediglich durch Ansatz eines erhöhten, aber konstanten Reibungskoeffizienten erhält. Das Gesetz für den erhöhten mechanischen Reibungskoeffizienten („Austauschgröße") ist:

$$\bar{\nu} = k \cdot v_c \cdot r_c ,$$

wobei k proportional mit $\bar{\psi}^{0{,}6}$ geht.

3. Für die Geschwindigkeit in Wandnähe wurde das bekannte Potenzgesetz festgehalten, nur mit einem Exponent

$$n = 0{,}1 + 1600\,\bar{\psi}^2 .$$

Auch an dieser Stelle möchte ich es für meine angenehme Pflicht halten, meinen verbindlichsten Dank zu äußern den Herren in Göttingen, besonders Herrn Prof. Prandtl, Nikuradse, Tollmien, Hansen u. a., die mir so vielseitig geholfen haben. In herzlicher Zusammenarbeit mit ihnen konnte ich die vorliegende Arbeit zum Abschluß bringen als einen Versuch, in einem so vielseitigen Gegenstand doch einen möglichst einfachen Überblick zu gewinnen.

1) W. Tollmien, Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. **6**, 468—478, 1926; Zeitschr. Ver. D. Ing. **71**, 996, 1927.

Göttingen, Juli 1929.

(Eingegangen 28. Juli 1929.)

Ein Ionisations-Spektrometer für langwellige Röntgenstrahlen.

Von H. Kulenkampff und B. Woernle.

Soweit es bei röntgenspektrometrischen Untersuchungen auf die Messung von Strahlungsintensitäten ankommt, besitzt die Methode der Ionisierungsmessung den Vorteil der größten Einfachheit und Zuverlässigkeit. Ihre Anwendung ist allerdings in der Regel auf das Spektralgebiet beschränkt geblieben, das ohne Vakuumspektrographen bequem zugänglich ist. Für längere Wellen würde es konstruktive Schwierigkeiten bereiten, wenn man etwa eine Ionisierungskammer einfach an Stelle der photographischen Platte in einen Vakuumspektrographen der üblichen Art setzen wollte. Die Dimensionen des Vakuumtopfes müßten dann außerordentlich groß werden.

Molin[1]) hat für Ionisationsmessungen im langwelligen Gebiet das Siegbahnsche „Hochvakuum-Spektrometer Modell 26" benutzt, bei dem sich in einfacher Weise eine Ionisierungskammer statt des Plattenhalters anbringen läßt. Bei diesem Modell befindet sich der Spektrometerkristall im Innern eines weiten konischen Schliffes, dessen Seitenwand in der Weise geschlitzt ist, daß das von der Röntgenröhre kommende bzw. vom Kristall reflektierte Strahlenbündel durch die Öffnungen in der Schliffwandung hindurch in ein Ansatzrohr gelangen kann, an welches sich dann die Ionisierungskammer anschließt. Diese Anordnung gestattet jedoch nur die Messung in einem beschränkten Winkelbereich.

Wir haben im Laufe des letzten Jahres ein Spektrometer für das langwellige Gebiet konstruiert und erprobt, das ein Vordringen zu möglichst langen Wellen ermöglichen sollte. Es ist nicht für Wellenlängenmessungen bestimmt, sondern lediglich für Messungen mit Hilfe der spektral zerlegten langwelligen Strahlung, im speziellen zunächst für Absorptionsmessungen. Da hierfür bestimmte Spektrallinien verschiedener Antikathoden-Materialien verwendet werden, konnte auf alle feineren Justierungseinrichtungen, Teilkreise etc. verzichtet werden.

Die Konstruktion geht von der üblichen Form des Vakuumspektrographen aus; um jedoch die erwähnte Schwierigkeit zu großer Dimensionen zu vermeiden, haben wir gewissermaßen eine Umkehrung der sonst gebräuchlichen Anordnung vorgenommen: statt die Röntgenröhre außen am Vakuumtopf, eine photographische Platte im Innern anzuordnen, haben wir hier die Röhre in das Innere verlegt und die Ionisierungs-

1) K. Molin, Intensitätsverhältnisse in der M-Reihe von Röntgenspektren. Dissertation Upsala 1927.

Digitized by Google

kammer am äußeren Umfang des Topfes angebracht. Röntgenröhre und Kristallhalter sind am feststehenden Deckel des Topfes montiert, während dieser selbst mit der Ionisationskammer gedreht wird. Ein mit Aluminiumfolie oder Zelluloidhäutchen bedecktes Fenster trennt das Hochvakuum der Röntgenröhre vom Vakuumtopf, der seinerseits direkt, ohne ein weiteres Fenster, mit der Ionisierungskammer kommuniziert. Der Gasdruck in beiden ist für eine bestimmte Wellenlänge bzw. Spektralgebiet passend zu wählen; man kann es dann bei hinreichend langer Kammer leicht erreichen, daß bei relativ geringen Drucken die Ionisierung genügend intensiv ist, während andererseits die Absorption auf dem Wege vom Fenster der Röhre bis zur Kammer nicht merklich stört.

Die Konstruktion des Spektrometers ist in ihren wesentlichen Teilen in Fig. 1 und 2 dargestellt. Der Vakuumtopf, der, wie auch alle

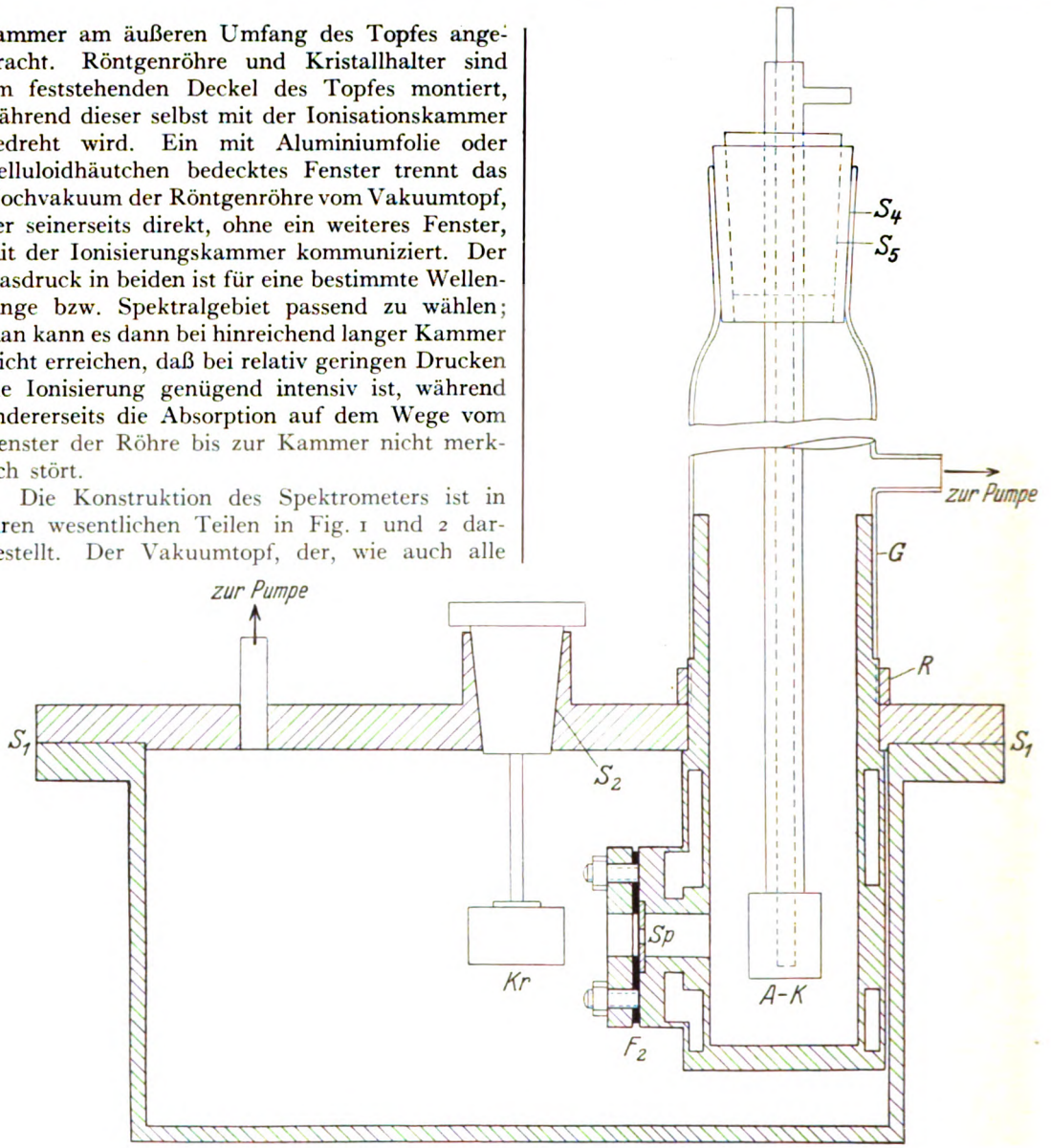


Fig. 1. Vertikalschnitt.

übrigen Teile, aus Messing besteht, hat zylindrische Form mit 15,5 cm Durchmesser und 8 cm Höhe. An seiner Seitenwandung befindet sich ein breiter Flansch F_1 (Fig. 2), an den die Ionisierungskammer angesetzt wird, und zwar in der bisherigen Ausführung mit Gummidichtung und Verschraubung. Sie ist also leicht abzunehmen bzw. auswechselbar und kann in ihrer speziellen Form den jeweiligen Zwecken angepaßt werden. Am oberen Umfang des Topfes befindet sich ein kräftiger, 2 cm breiter Planschliff S_1 zum luftdichten Abschluß gegen den Deckel.

Der Deckel wird an einem seitlich herausragenden (in der Figur nicht gezeichneten) Arm von einem kräftigen Stativ gehalten. Er besitzt in seiner Mitte eine konische Bohrung S_2; ein hier eingesetzter, also von außen drehbarer Schliff trägt von oben her den Kristall Kr. Einzelheiten des Kristallhalters sind in der Figur unterdrückt. Durch eine zweite, größere Öffnung des Deckels ist die Röntgenröhre eingesetzt, deren isolierter Antikathodenansatz nach oben herausragt. Der Vakuumtopf mit Ionisierungskammer wird von unten her gegen den Deckel gesetzt und kann, solange er nicht evakuiert ist, durch besondere Klammern am Rande des Planschliffs gehalten werden.

Die Röntgenröhre mußte unter dem Gesichts-

Digitized by Google

punkt konstruiert werden, daß nur ein beschränkter Raum für ihre Unterbringung zur Verfügung steht; dabei sollte sie möglichst hoch belastbar sein. Der Röhrenkörper besteht aus einem starkwandigen Messingrohr von 30 mm lichter Weite und ist auf dem größten Teil seiner Länge von einem Wasserkühlmantel umgeben. Er trägt, in der (horizontalen) Mittellinie des Spektrometers zwei Ansätze: der eine führt zum Fenster mit Austrittsspalt Sp der Röhre, der andere dient zum Einführen der Kathode K. Dieser ist als Schliff (S_3) ausgebildet, um die Kathode (Glühdraht) leicht auswechselbar zu machen; er ist gegen den Fensteransatz in einem solchen Winkel angeordnet, daß die ganze Kathode im Innern des Vakuumtopfes Platz hat. Da auch die Kathode mit Wasser gekühlt werden muß, ist der Schliff S_3 sehr lang ausgeführt und etwa in der Mitte mit zwei Bohrungen im Mantelschliff versehen. In diese münden die Kühlwasserleitungen; ihnen gegenüber befinden sich zwei entsprechende Bohrungen im Kernkonus, durch die das Kühlwasser in das Innere ein- bzw. ausströmen kann. Die Kühlansätze sind in Fig. 2 um 90° versetzt gezeichnet; in Wirklichkeit verlaufen die Leitungen von oben nach unten. Die Kühlwasserleitungen sind von hier bzw. vom Kühlmantel des Röhrenkörpers durch den Deckel nach außen geführt; sie bestehen aus Kupferrohren, da Schlauchverbindungen hier im Innern natürlich nicht anwendbar sind. Die beschriebene Anordnung der Kathode ermöglicht es, diese herauszunehmen, ohne an den Rohrverbindungen etwas zu ändern. Die Antikathode AK ist durch einen auf den Röhrenkörper aufgekitteten Glasaufsatz G von der übrigen Apparatur isoliert und ebenfalls mit Wasserkühlung versehen. Ihre Fläche steht parallel der Röhrenachse und annähernd senkrecht zum Kathodenstrahl, so daß der Brennfleck in der Beobachtungsrichtung strichförmig erscheint.

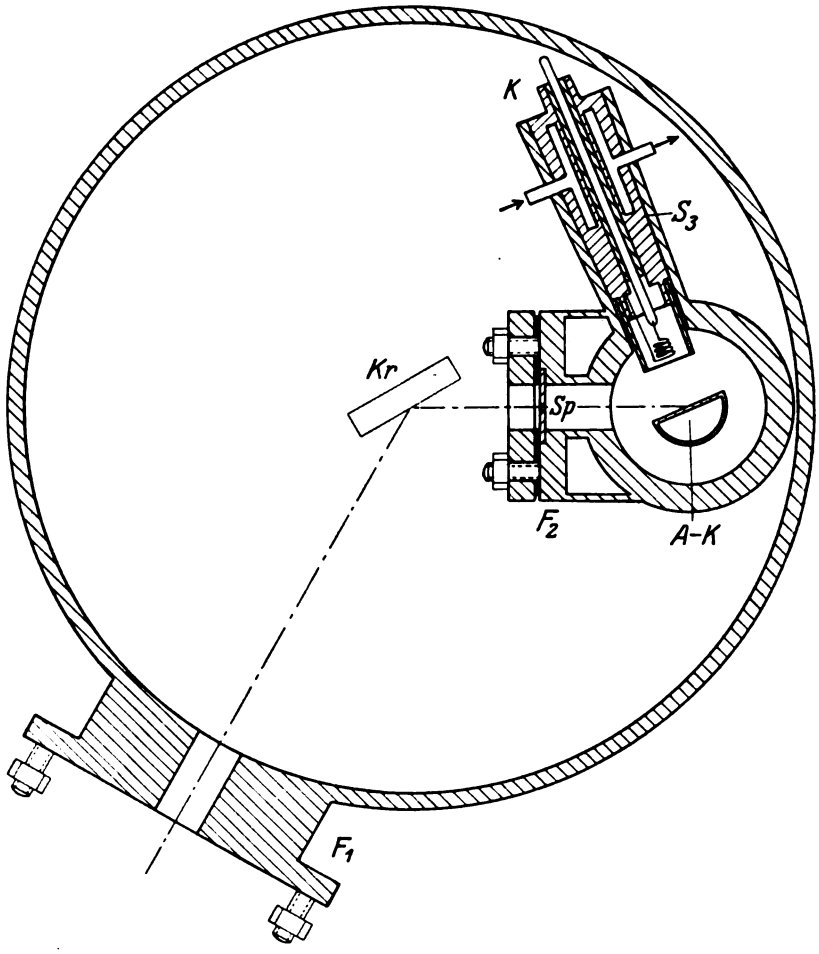


Fig. 2. Horizontalschnitt.

Die Röhre wird, zunächst ohne den Glasansatz der Antikathode, von unten durch die Öffnung des Deckels eingesetzt und dann durch den aufschraubbaren Ring R gehalten. Nachdem sie hiermit der Höhe nach und zugleich auch durch Drehen annähernd in die Richtung Brennfleck—Fensterspalt—Kristallachse eingestellt ist, wird zur Dichtung und Befestigung zugleich eine um den Ring angebrachte Rille mit Pizein ausgegossen und sodann der Glasaufsatz aufgekittet, an dem sich die Verbindung zur Hochvakuumpumpe befindet. Zur genaueren Justierung der Strahlrichtung kann die Antikathodenfläche in horizontaler Richtung verschoben werden. Sie ist zu diesem Zweck oben am Glasteil G durch zwei konzentrische Schliffe S_4 und S_5 gehalten, deren Achsen um einen kleinen, in der Zeichnung nicht bemerkbaren Winkel gegeneinander geneigt sind.

Der Fensterspalt Sp ist in den ebenfalls wassergekühlten Messingansatz der Röntgenröhre eingelassen und kann leicht ausgewechselt werden. Er wird mit Al-Folie (für $\lambda > Al\text{-}K$-Absorptionskante) oder Zelluloidhäutchen (für $\lambda < Al\text{-}K$-Absorptionskante) überdeckt und durch den

Digitized by Google

Flansch F_2 mit Verschraubung und Gummizwischenlage abgedichtet. Die Entfernung vom Spalt zum Brennfleck beträgt 30 mm, zur Kristallmitte 25 mm. Eine Einhaltung der Fokusierungsbedingung war nicht erforderlich, da mit feststehendem Kristall gearbeitet wird und mehr Wert auf die Erreichung möglichst großer Strahlungsintensitäten gelegt wurde. Die gewünschte Spektrallinie wird durch einen weiteren Spalt beim Eintritt in die Ionisierungskammer aus dem Spektrum ausgesondert.

Die Anordnung hat sich bisher gut bewährt. Die Röhre verträgt, bei Betrieb mit Wechselspannung, leicht eine Belastung von 10 $kVolt_{eff}$ und 30 bis 50 mAmp. Die Messungen konnten bisher ohne Schwierigkeit bis $\lambda = 8{,}32$ A. E. ($Al\,K\,\alpha$, Gipskristall) ausgedehnt werden; es ist beabsichtigt, zu noch längeren Wellen überzugehen. Über diesbezügliche Einzelheiten und Ergebnisse wird der eine von uns später in seiner Dissertation berichten.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, August 1929.

(Eingegangen 10. August 1929.)

Zwei Demonstrationsversuche.

Von Josef Zahradníček.

1. Demonstration von großen elektrischen Widerständen.

Zur Demonstration und rohen Abschätzung großer Widerstände eignet sich vorteilhaft die periodische Ladung eines Kondensators und seine Entladung über eine Glimmlampe — Righi 1902 —, in deren Kreis ein lautsprechendes Telephon evtl. mit einem Niederfrequenzverstärker eingeschaltet ist. Die zugehörige Schaltung ist wohlbekannt: Über den gegebenen großen Widerstand R von der Ordnung 10^n Ohm ($n \leqq 6$) wird eine Kapazität C (variabler Drehkondensator mit der maximalen Kapazität etwa 2000 cm) von der Löschspannung E_L der Neonglimmlampe bis zur Zündspannung derselben E_Z aufgeladen und darauf über die Glimmlampe bis zu ihrer Löschspannung wieder entladen; diese Erscheinung der Auf- und Entladung des Kondensators wiederholt sich einmal in der Zeit[1])

$$T = t_A + t_E,$$

wo angenähert

$$t_A = CR \lg n \frac{E - E_L}{E - E_Z}, \qquad t_E = R'C \lg n \frac{E_Z}{E_L}$$

ist. Dabei bedeutet E die angelegte Spannung, R' den Widerstand der Glimmlampe.

Mit einer Batterie von $E = 120$ Volt ($E > E_Z$) kann man folgende große Widerstände demonstrieren[1]).

Silitwiderstände von 10^5 bis 10^6 Ohm, Widerstand eines Holzstabes 10 cm lang, 1 cm Durchmesser, Widerstände von Sand, Metallfeilspänen, festen Salzen (am besten in Porzellanrohren), Widerstand einer Glas- oder Quarzröhre, Widerstand einer Drahtisolation (Eintauchen in Quecksilber), Widerstand schlecht leitender Elektrolyte (destilliertes Wasser in 2×30 cm langem Glasrohr von 1 cm Durchmesser).

Auch der Widerstand von Gasen und Dämpfen z. B. in einer Bunsenflamme, kann so demonstriert werden: Die Elektroden aus Eisenblech in Zylinderform ($2R_1 = 3$ cm, $2R_2 = 1 \cdot 5$ cm, $l = 6$ cm) sind in passende Stative eingesetzt. Brennt eine Bunsenflamme unter den ineinander eingeschobenen und sich nicht berührenden Elektroden, so hört man einzelne Entladungen, deren Frequenz größer wird, wenn man ein Salz, z. B. $NaCl$ in die Flamme bringt.

Widerstand einer Elektronenröhre in der Abhängigkeit von dem Heizstrome kann leicht gezeigt werden. In den Anodenstrom, dessen Batterie eine Spannung von $E > E_Z$ haben muß, kommt der Kondensator C mit der Glimmlampe eingeschaltet. Die Tonfrequenz steigt mit der wachsenden Intensität des Heizstromes[2]).

Bei normaler Temperatur und normalem Druck ist die Spannung von 120 Volt zu niedrig, um den „Widerstand" eines Kondensators — einer Ionisationskammer —, wie es eigentlich in den zwei letzten Fällen war, zu demonstrieren. In solchen Fällen legt man eine höhere Spannung an, z. B. die einer aufgeladenen Batterie, von parallel geschalteten Leydener Flaschen. Es handle sich z. B. um die Geigersche Zählkammer. Die ganze Schaltung ist aus der Nebenfigur sichtbar. Die Apparatur ist ebenso einfach, wie es von T. Wulf[3]) angegeben ist; sie besteht aus einer Batterie Leydnerflaschen etwa $3 \cdot 10^4$ cm Kapazität, aus der Geigerschen Spitzenkammer und einer Glimmlampe — mit zwei ineinandergreifenden Spiralelektroden — oder einer kleinen mit Neon-Helium gefüllten

1) R. Mecke u. A. Lambertz, Physik. Zeitschr. **27**, 86, 1926.

1) L. Bergmann, Zeitschr. f. d. phys. u. chem. Unterr. **35**, 165, 1922, R. Mecke u. A. Lambertz loc. cit.

2) R. Mecke u. A. Lambertz l. c.

3) T. Wulf, Physik. Zeitschr. **26**, 382, 1925.

Digitized by Google

Geißlerröhre[1]). Mit einer kleinen Elektrisiermaschine ladet man die Batterie so hoch auf, bis eine selbständige Entladung in der Geigerschen Kammer eintritt, was auf der Glimmröhre leicht zu sehen ist. Die Kapazität der Leydnerflaschen entladet sich langsam durch die Spitzenkammer, bis ihre Spannung von der Zündspannung (der Spitzenkammer) auf die Löschspannung derselben, vermehrt um die Löschspannung der Glimmröhre, sinkt. Dann hört das Selbstentladen auf. Durch Annähern eines Radiumpräparates kann man aber die Geigersche Spitzenkammer anregen; dieselbe entladet sich von neuem durch Ionisationsstöße, was man auf der Glimmlampe verfolgen kann.

Die benutzte Spitzenkammer ist aus einem Messingrohre von 1 · 7 cm Durchmesser, 3 · 5 cm Länge verfertigt, die Spitze ist aus Platindraht von 1 mm Durchmesser, 2 cm Länge; die konische Spitze selbst — gut abpoliert und in einer Bunsenflamme ausgeglüht — hat eine Länge von 4 mm. Vorteilhaft ist es, die Spitze negativ zu laden.

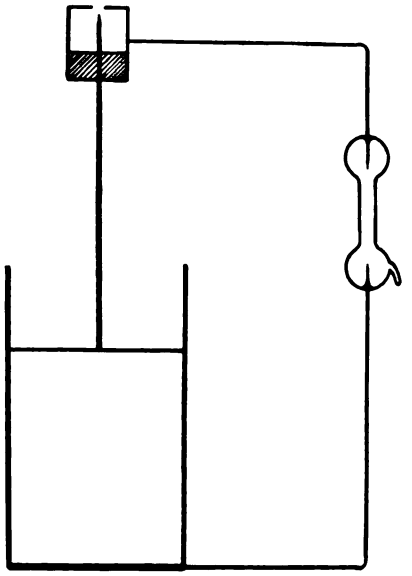


Fig. 1.

Bemerkung: Daß die Frequenz der Intermittenzen der Glimmlampe auch von der Beleuchtung der Elektroden der Glimmlampe abhängt (Photoeffekt), läßt sich in jedem der vorigen Versuche zeigen. Wenn die Lampe mit den Elektroden Kappe-Ring, oder Draht-Zylinder vor dem einfallenden Licht abgeschirmt wird, so verändert sich die Tonfrequenz; im Dunkeln wird die Frequenz größer, weil die Löschspannung wächst. Besonders empfindlich kann man dies beobachten, wenn man zwei parallele auf gleichen Ton abgestimmte Kreise hat und in einem von denselben die Glimmlampe abschirmt[1]).

1) O. v. Baeyer u. W. Kutzner, Zeitschr. f. Phys. **21**, 46, 1924.

2. Eine schallempfindliche Flamme.

Der Flammenbrenner ist nach der Drahtnetzmethode von Govi folgendermaßen eingerichtet: Über ein Messingrohr R 20 cm lang,

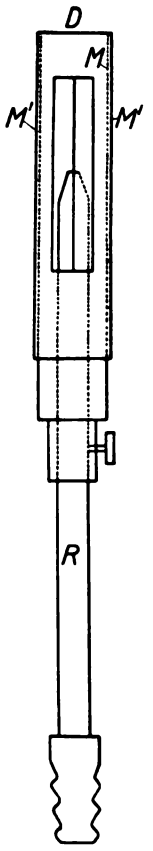


Fig. 2.

8 mm im Durchmesser, mit einem Loch von 1,7 mm Durchmesser ist ein Messingrohr M 10 cm lang, 2 cm weit aufgeschoben. Das Rohr M unten gedeckt, oben mit einem siebartigen Deckel D versehen (etwa 200 Löcher pro cm²) hat einen Seitenschlitz 5 cm × 0,8 cm. Über das Rohr M ist ein ähnliches M' geschoben; auch dieses hat ebenso großen Seitenschlitz. Durch Verdrehen des Rohres M' relativ zu M kann der Schlitz auf passende Breite eingestellt werden — etwa 3 mm. Die Entfernung des Rohres R vom Siebe wird so gewählt, daß die

1) H. Greinacher, Physik. Zeitschr. **26**, 376, 1925; **27**, 402, 1926.

Digitized by Google

Flamme möglichst empfindlich ist; für tiefere Töne ist diese Entfernung etwa 5 cm, für höhere bis 2 cm. Die Länge der Flamme muß auch passend gewählt werden, was man leicht mit einem kleinen Pfeifchen ausprobiert. Besonders empfindlich ist die Flamme in dem Zustande, wenn die längere nicht leuchtende Flamme in eine kürzere leuchtende übergeht.

Man überzeugt sich leicht, daß diese Flamme auf Luftbewegungen, nicht auf Druckunterschiede anspricht; an einer Wand, im Knoten, brennt die Flamme ruhig und leuchtend, in den Bäuchen unruhig und nichtleuchtend, in den Bäuchen verkleinert sich die Flamme, in den Knoten wird sie länger.

Diese Flamme hat einen weiten Resonanzbereich, sie ändert ihre Empfindlichkeit mit der Zeit nicht, sie deformiert auch nicht (wegen ihrer kleinen Dimensionen) die Verteilung der akustischen Energie im Raume, d. i. das akustische Schallfeld; sie ist bei niedrigem Gasdruck anwendbar.

Mit der beschriebenen einfachen Vorrichtung kann man leicht folgende akustische Versuche vorführen:

1. Stehende Schallwellen, nicht nur in der Nähe der Wand, sondern auch weiter davon; bewegt man die schallempfindliche Flamme in einem Schallstrahle, so merkt man die Stellen, wo die Flamme ruhig leuchtet — die Halbwellenlänge. Man bewegt die Flamme auch in anderen Richtungen und sucht die Stellen gleicher Phase auf.

2. Störungen im Schallfelde durch fremde Körper, die man der ruhig leuchtenden Flamme nähert, z. B. eine Glasscheibe (Schallschatten oder Schallreflexionen je nach der Stellung der Scheibe). Wenn die Flamme an einer Stelle unruhig brennt, kann man mit einem über die Flamme gestülpten Glaszylinder einen Schallschatten zeigen.

Auch andere ähnliche akustische Versuche können leicht mit der vorigen Apparatur demonstriert werden[1]).

1) Vergleiche Rosenberg, Zeitschr. f. d. phys. u. chem. Unterr. **29**, 181, 1916, Mache, Physik. Zeitschr. **20**, 467, 1919.

Physikalisches Institut der Masaryk-Universität Brünn.

(Eingegangen Mai 1929.)

BESPRECHUNGEN.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Systemnummer 21: Natrium. Gr.-8°. LI u. 992 S. Mit 75 Fig. 8. Aufl. Berlin, Verlag Chemie G. m. b. H. 1928. RM 150.—.

Der Band „Natrium" des Handbuches der Anorganischen Chemie war wieder, wie seinerzeit der Band „Chlor", einer, dem man mit besonderem Interesse entgegensehen durfte, eine von den großen Aufgaben hinsichtlich Umfang wie Universalität des Inhalts. Diese Aufgabe hat die R. J. Meyersche Redaktion mit der nunmehr schon gewohnten Meisterschaft gelöst. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Natriums und seiner zahlreichen Verbindungen finden in der ausgezeichneten Systematik des Handbuches ebenso erschöpfend wie übersichtlich ihren Platz.

Zu diesen schon geläufigen Aufgaben trat hier erstmalig eine, die bei einer Reihe von Bänden noch wichtiger werden wird, und für deren Lösung hier das erste größere Beispiel vorliegt: die Stellungnahme zu einem gewaltigen technologischen Material. Der im Vorwort des Gesamtwerkes ausgesprochene Grundsatz „den rein chemischen Gehalt von technischen Abhandlungen für das Handbuch möglichst gründlich zu verwerten", ist hier das erstemal durch Heranziehung eines außerhalb der Redaktion stehenden Mitarbeiters aus der Technik (M. Hosenfeld) gelöst worden. Es handelt sich um die Abschnitte über die technische Darstellung von Natriumhydroxyd, Natriumhypochlorit, Natriumchlorat und Natriumperchlorat, also das Gesamtgebiet der technischen Alkalichloridelektrolyse. Auf diese Abschnitte sei dementsprechend besonders hingewiesen. Das Wesentliche an technischen Verfahren ist in ihrerseits wohl unterteilten ausführlicheren Besprechungen herausgestellt, für die übrigen Vorschläge bewährt sich auch hier das System tabellarischer Zusammenstellungen. Es scheint auf diesem Wege vollkommen zu gelingen, nicht nur dem wissenschaftlichen, sondern ebenso dem technisch arbeitenden Benutzer des Handbuchs sein Material an die Hand zu liefern.

G.-M. Schwab.

A. Schmauss u. A. Wigand, Die Atmosphäre als Kolloid. Gr.-8°. 74 S. m. 10 Fig. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn A. G. 1929. RM 4.80.

Nachdem der erstgenannte der Verfasser seit 1919 in vier Aufsätzen der Meteorologischen Zeitschrift mit stets wachsender Nachdrücklichkeit und Überzeugungskraft auf die Analogien, ja manche Verwandtschaften zwischen Witterungsvorgängen und kolloidalen Vorgängen, zwischen Stabilität und Instabilität kolloider Lösungen und „Aerosolen" eingetreten ist, hat er — als Meteorologe — nunmehr in Begleitung eines Physikers, eines Luftelektrikers, die „Welt der vernachlässigten Dimensionen" betreten durch einheitliche Betrachtung der Atmosphäre als Kolloid. Als Frucht dieser glücklichen Zusammenarbeit zweier in ihren Wissenschaften von jeher mit Weitblick und genialen Gedanken führender Männer liegt hier ein durch Vielseitigkeit und Umfang des verarbeiteten wissenschaftlichen Materials ausgezeichnetes, für die fernere Entwicklung der Meteorologie

Digitized by Google

wohl epochemachendes, der Theorie, Praxis und dem Experiment neue Wege weisendes Werk vor, welches weite Beachtung zu erwecken nicht verfehlen wird. Freimütig gestehen die Verfasser, daß die Witterungserscheinungen nicht ausschließlich durch dynamische und thermodynamische Vorgänge in der Atmosphäre erklärbar sind, sondern für eine exakte Wettervorhersage noch die Kenntnis gewisser ausschlaggebender Faktoren nötig ist, welche sie in den Suspensionen und — wie in der Kolloidchemie und anderen Disziplinen (Hormone, Vitamine) — in „quantitativ Unbedeutendem, das bedeutungsvoll werden kann", suchen. Hierzu einerseits die Hilfe der Kolloidforscher anzurufen, andererseits der Meteorologen Aufmerksamkeit auf die Kolloidforschung zu lenken, bezeichnet den Endzweck des Buches.

Die Atmosphäre stellt nur in Ausnahmefällen, nach lange anhaltendem Regen oder Schneefall, ein molekular-disperses, gewöhnlich aber ein kolloiddisperses System dar: Gas als Lösungsmittel, in ihm gelöst oder suspendiert feste oder flüssige Stoffe in feinster Verteilung. Die Teilchengröße ist bei diesem „Aerosol" ebenso entscheidend wie bei den Hydrosolen. Schon die Kleinionen, von sechs- bis neunfacher Größe des Sauerstoffmoleküls und vermutlich nur eine Elementarladung tragend, können nicht mehr als molekulardispers im Luftmedium angesehen werden. Großionen, entstanden durch Anlagerung von Kleinionen an kleine flüssige oder feste neutrale Teilchen, entsprechend einer Zusammenballung von tausenden von Molekülen, vom Durchmesser 2.10^{-5} bis 5.10^{-6} cm, massenhaft vorkommend in der Stadtluft, wohl auch intermediäre Ionen, dazu Staub, kosmischer und irdischer, organischer und anorganischer, und Hydrometeore von den feinsten, eben noch dem Auge als Dunst erkennbaren Ausscheidungen ($2{,}5 \cdot 10^{-5}$) bis zu Nebel- und Wolkenelementen (5.10^{-4} bis 1.10^{-2}) und Eisstaub (5.10^{-4} bis 2.10^{-3}) bilden die Aerokolloide. Besitzen hiernach die Teilchengrößen und Teilchenabstände teilweise auch eine andere Größenordnung als in den Hydrosolen, so sind auch ganz andere Ladungen der fein verteilten Materie möglich, bis zu mehreren 1000 Elementarladungen pro Tröpfchen. Im Hydrosol ist es das Wassermedium, welches mit seiner hohen Dielektrizitätskonstante als wesentliche Ursache am Zustandekommen der elektrischen Eigenschaften beteiligt ist; dadurch wird die elektrische Doppelschicht am Kolloidteilchen und seine Aufladung bei der Adsorption elektrolytischer Ionen bestimmt. Beim Aerosol, wenn es sich (wie meist in der Atmosphäre) um ein Wasser-Aerosol handelt, hat die disperse Phase die hohe Dielektrizitätskonstante. Die elektrische Doppelschicht liegt mit ihren beiden Belegungen in der Oberflächenschicht des Wassertröpfchens.

In der Atmosphäre hat man durch optische, mikroskopische und Aspirationsmethoden Gelegenheit, das Wachstum von molekularen Größen bis zu wahrnehmbaren Dimensionen zu verfolgen. Was beim molekulardispersen System die Diffusion, beim Kolloid die Brownsche Bewegung ist, ist für das grobdisperse System der Atmosphäre die Turbulenz. Besser als die Hydrosole sind die Aerosole erforschbar, was bereits Kohlschütter betonte und ein naheliegendes Analogon hat in der Entwicklung der Elektrizitätslehre: das Studium der einfachsten elektrischen Vorgänge in den Gasen erbrachte die tiefste Erkenntnis. So besteht vielleicht Hoffnung, daß das Studium der Aerosole dem der Hydrosole überlegen werden wird, und dann aus „Regeln" häufig „Gesetze" und aus „Wahrscheinlichkeit" häufig „sichere Berechnung" werden wird.

Nur einige wenige der zahlreichen wertvollen Ergebnisse dieser Auffassung der Atmosphäre als Kolloid seien beispielsweise erwähnt:

Die vierfache Erklärung der Anordnung der Wolken nach Etagen, über deren Ursache man bisher noch wenig wußte, durch verschiedenen Turbulenzgrad, Stabilität und Instabilität bestimmter Tropfengrößen, etagenartige Höhenverteilung der Kernzahlen, Zonen verschiedener Kerngattungen: Zone des Magnesium-Natrium, des Ammoniumnitrat, des Ozon usw.

Die doppelte Deutung der sehr auffälligen Möglichkeit der Existenz flüssiger Wolken in Höhen über 6 km durch weitgehende Unterkühlung des Wassers und durch den Salzgehalt der Wolkenelemente.

Die einleuchtende Erklärung des urplötzlichen Entstehens von Cirri am ganzen Himmel bei Sonnenaufgang durch Steigerung der Aggregationen unter dem Einfluß photoelektrischer Kräfte, entsprechend Kohlschütters Versuch am faserbildenden Rauch und Gockels Experiment der Veränderung der Zahl und Größe von Springbrunnentröpfchen durch Annäherung einer geriebenen Siegellackstange.

Die Unterscheidung der verschiedenen Ursachen des großen Kreislaufs des Wassers in Gestalt von direkt vom Meere stammenden Niederschlägen und des kleinen Kreislaufs, welcher das vom Festlande satmmende Wasser nochmals umsetzt, durch die zwei Hauptgruppen von Kondensationskernen, nämlich die vom Meere stammenden salzhaltigen und die vom Lande stammenden pollenhaltigen.

Die Betonung der Wichtigkeit der Aufzeichnung der variablen Stärke der Radiogramme (Luftparasiten) als prominente elektrische Charakteristika definierter Luftkörper, welche nach genügender technischer Erprobung eine internationale Kooperation in Anlehnung an das internationale meteorologische Netz verlangen.

Der manchen Herren Physiologen zur besonderen Beachtung empfohlene Satz über die verschiedene solbildende Kraft der Atmosphäre auch im Zimmer und damit Wetterreaktion und Klimawirkung keineswegs ausschließlich im Freien.

Wie denn ganz allgemein die von den Verfassern schon durchgeführten und ferner zahlreich sich aufdrängenden Anwendungsmöglichkeiten der Betrachtungsweise der Atmosphäre als Kolloid viel der Klimaphysiologie nutzbar zu machendes enthalten. In den „Oberflächenwirkungen" berührt sie sich eng mit den Vorstellungen Pincussens über Vermehrung der Strahlenwirkung durch Quellung (bei Kaliumsalzzuführung zum biologischen Objekt), d. h. Oberflächenvergrößerung und damit wachsende Lichtabsorption, in der „Alterung der Aerosole" mit den Vorstellungen Dessauers und Schwerins über Keimwirkungen, d. h. Sammelwirkung gröberer Teilchen auf kleinere, und noch enger verwandt sind die Gedanken mit denen der Prager Schule Kellers, Fürths, bei ihren Mikroelektroanalysen lebender Gewebe.

Das skeptische Urteil „kaum werden wir der Atmosphäre im Experiment beikommen können", vermag der Ref. nicht voll zu unterschreiben. Green hat durch Kombination der ultramikroskopischen mit Aitkens Kondensationsmethode und photographischem Verfahren die Coagulation von Wolkenelementen schon stundenlang verfolgen und auf diese Weise Smoluchowskis theoretisches Gesetz „die reziproke Teilchenzahl nimmt mit der Zeit linear zu" experimentell bestätigen können. Wohl denkbar erscheint ein umfangreiches, von nicht hygroskopischen Isolatoren als Wänden begrenztes Versuchslaboratorium, in welchem die mannigfaltigsten Aerosole auf mannigfaltigste Weise untersucht werden könnten nach Bil-

Digitized by Google

dung, stationärem Gleichgewicht, Auflösung, wobei neben der Elektrizität auch der Strahlung zu gedenken wäre, der vom Wasserdampf absorbierbaren (insbesondere auch der ganz langwelligen), der vom Sauerstoff absorbierbaren und besonders der kurzwelligen Ultravioletts trahlung. Der gegenwärtige Aus- und Neubau der Großborsteler Versuchsanstalt böte den rührigen Hamburger Forschungsinstituten Gelegenheit zur Verwirklichung solcher Idee.

C. Dorno.

Quantentheorie u. Chemie (Leipziger Vorträge 1928). Herausgegeben von Privatdozent Dr. H. Falkenhagen. (Physikal. Institut, Universität Leipzig). 142 S. Mit 29 Fig. im Text und auf drei Tafeln. Leipzig, S. Hirzel. 1928. Kart. RM 10.—.

Das Büchlein enthält folgende, auf der Leipziger Tagung im Juni 1928 gehaltene Vorträge: W. Kossel: Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum; C. N. Hinshelwood: Probleme der Energieübertragung in der chemischen Reaktions-Kinetik; F. London: Quantentheorie und chemische Bindung; P. A. M. Dirac: Zur Quantentheorie des Elektrons; E. Fermi: Über die Anwendung der statistischen Methode auf die Probleme des Atombaues; A. Eucken: Wärmeleitfähigkeit von Nichtmetallen und Metallen; N. V. Sidgwick: Die Rolle des Elektrons in der chemischen Bindung.

Unter ihnen behandeln die Arbeiten von London, Dirac, Fermi und Sidgwick das engere, durch den Titel des Sammelbändchens gekennzeichnete Thema. London entwickelt die neueren, an Schrödingers wellenmechanische Theorie der „Ladungswolke" und das Paulische Prinzip anknüpfenden Probleme der gegenseitigen Kraftwirkung der Atome und diskutiert die, von ihrer Kopplung abhängigen Resonanzbeziehungen sowie deren Bedeutung für die chemische Valenzbetätigung, die spektroskopischen Multiplizitäten und die Reaktionskinetik. Dirac entwickelt in etwas loserem Zusammenhang mit chemischen Erscheinungen die Theorie des im elektrischen Feld bewegten Elektrons; insbesondere wird eine relativistische Ableitung des Elektronen-„Spin"s gegeben und auf die Spektren der Alkali-Elemente angewendet. Einen interessanten Einblick in die Welt der spektroskopischen und valenzchemischen Erscheinungen gibt Fermi mit der Anwendung seiner Statistik des entarteten Gases auf die, den Atomkern umgebenden Elektronen: er gelangt zu überraschend richtigen Näherungsformeln für die Bildung der Elektronengruppen im periodischen System, die Röntgenterme und optischen Termwerte, die Intervalle der optischen und Röntgenmultipletts, die Intensitätsverhältnisse der Serienlinien, die Gruppenanordnung der seltenen Erden und die Elektronenaffinität der Halogene. Sidgwick leitet aus Betrachtungen über die Anordnung der Valenzelektronen Regeln für die, in vielen chemischen Verbindungen sich betätigenden Kovalenzen ab.

Hinshelwood betont die wichtigen Probleme des zeitlichen Verlaufs der Elementarprozesse, die in ihrem Zusammenspiel dem Ablauf chemischer Reaktionen zugrundeliegen und präzisiert die wichtigsten Fragen, die der Physiker auf diesem Gebiete noch zu lösen hat. Im loseren Zusammenhang mit der Quantentheorie steht der Beitrag von Eucken; jedoch vermittelt die, für die Wärmeleitfähigkeit fester Körper (Einkristalle und kristalline Aggregate) zur Beschreibung der dabei stattfindenden Korpuskularbewegungen entwickelte Theorie der elastischen Phasenwellen einen formalen Anschluß an die analoge Zuordnung beider Vorgänge in der neuen Quantenmechanik.

Noch ferner dem Hauptthema liegt die interessante Abhandlung von Kossel, in der nach Diskussion der Unzulänglichkeit der früheren theoretischen Überlegungen über die Phänomene des Kristallwachstums eine, auf die molekularen Einzelvorgänge zurückgehende Betrachtung des schrittweisen Aufbaus eines Kristalls aus der Lösung, der verschiedenen geometrischen Anlagerungsmöglichkeiten und damit verknüpften energetischen Elementarprozesse gegeben wird. Die, den verschiedenen Energiebetrag an Kanten, Ecken, Inselflächen usw. der Kristallbegrenzung deduzierenden Ausführungen stellen einen wichtigen quantitativen Fortschritt für das Studium der Oberflächenfeinstruktur und damit der chemischen Reaktionsfähigkeit fester Substanzen dar.

Trotz oder gerade wegen seines heterogenen Inhalts ist das Büchlein für den Physiker recht lesenswert; es regt zu gedanklichen Kombinationen an und zeigt, auf wie vielen Wegen sich heute die Schwesterwissenschaften Physik und Chemie begegnen.

W. Frankenburger.

E. Lecher's Lehrbuch der Physik für Mediziner, Biologen und Psychologen. Fünfte Auflage bearbeitet von St. Meyer u. E. Schweidler. Gr.-8°. 469 S. 524 Fig. Leipzig, B. G. Teubner. 1928. Preis geb. RM 18.—.

Daß das vorliegende Lehrbuch innerhalb von 16 Jahren in 5 Auflagen erscheinen konnte, beweist zum mindesten ein Bedürfnis, wenn auch an sich noch nicht die innere Berechtigung einer Sonderdarstellung der Physik für Mediziner. Nun besteht wohl Einmütigkeit darüber, daß die Mediziner die allgemeine Vorlesung über Physik, und nicht eine für die besonderen Fachbedürfnisse zurechtgestutzte hören müssen, wenn wir nicht der medizinischen Fachschule vor der Universität den Vorzug geben wollen. Ein Lehrbuch neben der Vorlesung kann aber nicht entbehrt werden, allein schon um die Vorlesung von dem in der Schule gebrachten Stoff entlasten zu können. Bei einem solchen Lehrbuch scheint uns nun in der Tat eine besondere Berücksichtigung der Bedürfnisse bestimmter Fachgruppen nicht nur zulässig, sondern sogar erwünscht und notwendig. Für alle diejenigen, denen Physik nur Hilfswissenschaft ist, muß aus wirtschaftlichen und Übersichtsgründen der Stoff auf beschränktem Raum und daher in Auswahl geboten werden. Unbedingt ist dabei zu fordern, daß ein solches Buch vom Fachphysiker und nicht vom Mediziner verfaßt wird, wenn man den zahllosen Fehlern und Schiefheiten entgehen will, von denen leider weit verbreitete „Repetitorien" der Physik für Mediziner wimmeln. In diesem Sinne scheint uns das Lechersche Buch auch volle sachliche Berechtigung zu haben und ausgedehnter Verbreitung wert zu sein.

In der Neubearbeitung von Meyer und Schweidler hat sich das Buch weiter vervollkommnet. Wir möchten empfehlen, künftig noch unbedenklicher veraltete und bedeutungslos gewordene Abschnitte fortzulassen, um Platz für Wichtiggewordenes zu gewinnen.

So glauben wir, daß in der nächsten Auflage eine Behandlung der Quantenphysik, wenigstens so-

Digitized by Google

weit sie zum Verständnis der photochemischen und damit auch therapeutischen Strahlungswirkungen erforderlich ist, Platz finden sollte; auch eine Tafel des periodischen Systems wird man heute ungern missen; zu rechtfertigen wäre ferner wohl ein tieferes Eingehen auf physikal.-chem. Fragen, wie etwa Reaktionsgeschwindigkeiten, da die Mediziner im allgemeinen keine gesonderte physikalische Chemie betreiben.

Erneuerungsbedürftig erscheinen uns die Abschnitte über Schwingungen, sowohl in der Akustik wie in der Elektrizität. Es stehen hier heute andere Dinge im Vordergrund, als noch in der vorliegenden Auflage behandelt sind; auch scheinen uns die Verhältnisse durch die technische Entwicklung durchsichtiger und übersichtlicher geworden zu sein.

Um den Umfang nicht zu vermehren, möchten wir die Streichung einzelner Abschnitte anregen, die weder grundlegende physikalische noch medizinische Bedeutung besitzen; wir nennen beispielsweise Pyro- und Piezoelektrizität, galvano- und thermomagnetische Erscheinungen, Magnetostriktion, Faradayeffekt, chromatische Polarisation, zirkulare Lichtschwingungen.

Wir würden es warm begrüßen, wenn sich die Bearbeiter bei der nächsten Auflage zu einem weitergehenden Verzicht auf entbehrliche Fremdwörter entschließen könnten. Die medizinischen Fachveröffentlichungen sind heute derart von unnötigen Fremdwörtern durchseucht, daß Sprachreinheit physikalischer Lehrbücher einen heilsamen Einfluß auf die Medizinstudierenden haben könnte.

Grundzug des vorliegenden Lehrbuches ist das Bestreben, ein Verständnis physikalischer Apparate und Meßverfahren und zugleich der physikalischen Erscheinungen in der Umwelt zu vermitteln; demgegenüber tritt die physikalische Forschung, die folgerichtige Ableitung und die Verknüpfung der Einzeltatsachen bewußt zurück. Im Hinblick auf die notwendige Beschränkung im Raum und auf den Zweck des Buches können wir uns mit dieser Einstellung einverstanden erklären und zusammenfassend das Buch warm empfehlen. Gudden.

A. Sacklowski, Die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen. (2. Band der Einzeldarstellungen aus der elektrischen Nachrichtentechnik.) Mit einer Einführung von K. W. Wagner. XII u. 129 S. Mit 46 Fig. 1. Aufl. Berlin, Weidmannsche Buchhandlung. 1928. RM 4.50, geb. RM 6.—.

Das mit Unterstützung der Heinrich-Hertz-Gesellschaft herausgegebene Buch hilft einem lange empfundenen Mangel ab. Der Verf. hat das über Wellenausbreitung vorhandene umfangreiche Material zu einer einheitlichen Darstellung zusammengetragen und in die Form eines handlichen kleinen Nachschlagewerkes gebracht. Ein Blick in das beigegebene Literaturverzeichnis läßt erkennen, welche Mühe hier aufzuwenden war: nicht weniger als 474 Arbeiten sind zitiert.

Die Behandlung des Stoffes erfolgt in der Weise, daß zunächst die experimentellen Grundlagen erörtert werden. Einen breiten Raum nimmt dabei die Darstellung der verschiedenen Methoden der Feldstärkemessung für lange und mittlere Wellen ein, abschliessend mit dem von Anders angegebenen nach dem Stromwandler-Prinzip arbeitenden Verfahren. Das nächste Kapitel beschäftigt sich mit den Ergebnissen und Folgerungen aus den Messungen. Nach Erörterung des Einflusses von Tages- und Jahreszeit wird über die Aufstellung von Ausbreitungsformeln für lange und mittlere Wellen berichtet. Mit besonderer Ausführlichkeit werden hier die Arbeiten von Austin gebracht, sowie die ausgedehnten Versuche von Round, Eckersley, Tremellen und Lunnon. Anschließend folgt ein Abschnitt über die Ausbreitung der kurzen Wellen, ein weiterer behandelt Schwunderscheinungen, Polarisationen und Richtempfang.

Der zweite Teil des Buches bringt dann eine Übersicht über die Ausbreitungstheorien, gegliedert nach den verschiedenen für die Rechnung gemachten Annahmen. Ausgehend von der Hertzschen Formel werden zunächst diejenigen Arbeiten herangezogen, welche ohne Annahme einer leitenden Schicht ansetzen. Namen wie Sommerfeld, Zenneck und van der Pol stehen hier an erster Stelle. Anschließend folgt dann ein Abschnitt über die Theorien, welche die Existenz einer leitenden Schicht ihren Rechnungen zugrunde legen. Den Schluß bildet ein kurzer Bericht über die Interferenzversuche von Appleton und Barnett sowie über die von Quäck beobachteten Doppel- und Mehrfachzeichen.

Die Darstellung ist stets klar und übersichtlich gehalten und wird durch eine große Zahl von Figuren wirksam unterstützt. Besonders angenehm wird diese Klarheit empfunden bei Behandlung der zahlreichen Methoden der Feldstärkemessung für lange und mittlere Wellen. Für dieses Wellengebiet ist in der Tat alles wesentliche Material in großen Zügen mitgeteilt. Dagegen sind die kurzen Wellen etwas gar zu kurz weggekommen, mit Rücksicht auf das große Interesse, welches man ihnen heute von seiten der Theorie sowohl als der Praxis entgegenbringt. Es sei zugegeben, daß es hier besonders schwierig ist, das umfangreiche sich teilweise widersprechende Material in eine zusammenfassende Darstellung zu bringen. Immerhin wirkt es etwas befremdlich, wenn z. B. (auf Seite 50) behauptet wird, daß zwischen langen und kurzen Wellen „in bezug auf die Schwunderscheinungen keine wesentlichen Unterschiede bestehen". Das gleiche gilt von der (auf Seite 58 gemachten) Angabe, daß sich die Schwunderscheinungen bei den kurzen Wellen „erst in Entfernungen von einigen hundert Kilometern, außerhalb der toten Zonen" bemerkbar machen. Daß dies — leider! — nicht der Fall ist, wird jeder wissen, der einmal einen Kurzwellensender auf nächste Entfernung beobachtet hat.

Auf alle Fälle wird aber das kleine Werk jedem Hochfrequenztechniker und auch dem Physiker sehr willkommen sein. Es ist zu hoffen, daß dieses Buch mit der weiteren Entwickelung Schritt hält und daß beim nächsten Erscheinen auch die kurzen und kürzesten Wellen den ihnen gebührenden Platz zuerteilt bekommen. K. Krüger.

H. Dingler, Das Experiment, sein Wesen und seine Geschichte. Gr.-8°. 263 S. München, E. Reinhardt. 1928. RM 8.80.

Die Einleitung zeigt kurz, wie in dem griechischen und dem mittelalterlichen Denken das Konstante gesucht wurde, um mit seiner Hilfe das Veränderliche zu erfassen. Der Begriff des Konstanten spielt nun die Hauptrolle in der Auffassung des Experimentes. Mit Hilfe der unmittelbaren Relationserkenntnis von Gleichheit und Verschiedenheit definieren wir gewisse Formgestalten relativ zu uns. Z. B. die Ebene soll so sein, daß es uns unmöglich ist, sowohl im ganzen

Digitized by Google

als an irgendeiner Stelle ihre beiden Seiten an sich selbst zu unterscheiden. Diese Formen, deren wesentlichste Ebene, Gerade und starrer Körper sind, sind eindeutig und reproduzierbar. Da in der Eindeutigkeit des Körpers liegt, daß er sich bei Bewegung nicht ändert, so ist darin die euklidische Geometrie mitgegeben, trotzdem die Form ursprünglich ohne Rücksicht auf irgendeine Geometrie gebildet wurde. Die Geometrie unseres Raumes ist also euklidisch. Der Physik bleibt es aber unbenommen, nichteuklidische Geometrien einzuführen, deren Auswirkungen jenseits der momentanen Genauigkeitsgrenze liegen. Entsprechend bilden wir uns Wirkungsgestalten, wie Zeit, Nahewirkung, Fernwirkung, Masse, Kraft, freier Fall, Pendel usw. Alle diese Elementargestalten finden wir in der wirklichen Welt wieder. Sie sind in ihr der Möglichkeit nach. Darum entsprechen alle direkten Messungen genau ihren Definitionen. Alle anderen Messungen beruhen auf purer Theorie. Mit ihrer Hilfe fangen wir also die Wirklichkeit so in konstante Formen ein, daß wir sie dadurch in die Hand bekommen und beherrschen. Das ist der Sinn der experimentellen Forschung. Die Mechanik ist also gar keine eigentliche Physik, sondern sie liefert die Mittel, um Physik im obigen Sinne zu treiben. Wir werden auch gar nicht von der Natur zu einem solchen Vorgehen gezwungen. Aber der tatsächliche Gang der Physik ist so. Der letzte Teil des Buches enthält eine Geschichte des Experimentes.

Der Grundfehler dieses frisch, geschickt und anregend geschriebenen Buches besteht darin, daß es gewisse elementare logische und ontologische Dinge übersieht. Wir können solche Definitionen geometrischer Gegenstände nicht bilden, wie Verf. meint, sondern wir müssen schon vorher solche Gegenstände „haben", um über sie etwas derartiges aussagen zu können. Die anderen Elementargestalten sind dann notwendig teils Zuordnungen solcher Gegenstücke zur realen Welt, teils Idealisierungen von vorgefundenen Bestimmtheiten, wenn man dazu die Phänomenologie dieser Welt in Rücksicht zieht. Das Buch des Verf. stellt sich, so sehr es inhaltlich sui generis ist, dennoch in eine Reihe mit fast sämtlichen anderen Arbeiten zur Philosophie der Physik: es fehlen ihnen allen primitive logische und ontologische Einsichten.

Aloys Müller.

L. Olschki, Galilei und seine Zeit. (Geschichte der neusprachlichen wissenschaftlichen Literatur 3. Bd.) Gr.-8°. VIII u. 479 S. Halle, M. Niemeyer. 1927. RM 20.—, geb. RM 22.—.

Zweierlei charakterisiert das Buch schon äußerlich. Einmal will es auch die Zeit Galileis darstellen. Ganz prachtvoll ist die Zeichnung der Vorbereitung. Als Gegenstück tritt Giordano Bruno auf. Nicht der Scheiterhaufen, sagt O. mit Recht, zerstörte sein Werk, sondern die zähe Arbeit derer, die die Geheimnisse der Natur durch Messen, Zählen und Wägen zu enträtseln versuchten. Dann folgt die lebendige Schilderung, wie langsam an den Grenzen der Kultur des 16. Jahrhunderts mathematisches und mechanisches Wissen wuchs, still und wenig beachtet von der offiziellen Wissenschaft, so daß Galilei, als er auftrat, mit einem Schlage eine geistige Gemeinde Gleichgesinnter besaß. Fürs zweite will das Buch als Glied einer größeren Darstellung die Arbeit Galileis vorzüglich vom literarischen Standpunkt aus würdigen. Darum hören wir auch von seinen ästhetischen und künstlerischen Ideen u. a. Darum ist auf die literarische Analyse der Schriften besonderer Wert gelegt. Diese Tendenz bezieht das Werk Galileis einsichtig in die Gesamtkultur seiner Zeit ein. Das Buch bietet zweifellos die tiefste Erfassung Galileis, die wir bisher besitzen. Seine Eigenart grenzt es selber (S. 125 ff.) gegen die Arbeiten anderer ab, wobei den Schmähschriften von Adolf Müller die nötige Abfuhr zuteil wird. Überall ist es vorsichtig und gerecht im Urteil, läßt alle leidigen Streitigkeiten möglichst beiseite und versucht mit umfassendsten Aspekt die Einordnung Galileis in die geistige Kultur. Als ein besonders interessantes Ergebnis sei erwähnt, daß es zeigt, wie die Sonderentwicklung der Einzelwissenschaften im 17. Jahrh. in Italien von der Verurteilung Galileis bestimmt ist. Ich glaube allerdings, daß noch nicht alle Gesichtspunkte herausgearbeitet sind. Auf einiges, was den Streit um das kopernikanische System betrifft, habe ich schon vor langer Zeit hingewiesen (Zur Beurteilung Galileis, Tübinger Theol. Quartalschrift 1910, S. 565 bis 586), woraus der Verf. auch ersehen mag, daß die Pamphlete von Adolf Müller aus seiner eigenen Kulturschicht heraus auch scharfe Abweisung erhielten. Genau wie bei Wohlwill genügt auch hier die Darstellung und Beurteilung der Gezeitentheorie Galileis nicht (vgl. meine Schrift „Theorie der Gezeitenkräfte" 1916, S. 74—81). Aloys Müller.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität München Dr. Alfred Bertho (bisher in Heidelberg) für Chemie.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Universität Münster Dr. Erwin Ott zum ord. Professor für organische Chemie und organisch-chemische Technologie an der Technischen Hochschule Stuttgart, der Privatdozent an der Universität Innsbruck Dr. Heinrich Schatz zum a. o. Professor der Mathematik ebenda.

Gestorben: Der ord. Professor der Experimentalphysik und Direktor des Physikalischen Instituts der Masaryk-Universität in Brünn Dr. Bedřich Macků.

Angebote.

JUNGERER
PHYSIKER
ungarischer Staatsbürger, für industriellen Betrieb
g e s u c h t

Offerten mit Lebenslauf u. Gehaltsansprüchen unter **S. H. 17** an den Verlag dieser Zeitschrift

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig

Digitized by Google

Physics Lib.

OCT 18 1929

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 13.70 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 11.20, im Ausland $ 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 18. Ausgegeben am 15. September 1929. Nr. 790. Printed in Germany. 30. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

H. Kulenkampff, Bemerkungen zum Absorptionsgesetz der durchdringenden Höhenstrahlung. S. 561—567.

W. Jacobi, Über die Ladungen der Quecksilberatome im Kanalstrahl. Mit Tafel XI u. XII. S. 568—576.

B. Brendel, O. Mittelstaedt und H. Sack, Dispersion der elektrolytischen Leitfähigkeit. S. 576—578.

C. Zwikker, Der Einfluß von Oberflächenschichten auf die Glühelektronenemission der Metalle. S. 578—580.

C. Schaefer, F. Matossi und H. Aderhold, Zum Ramaneffekt an Kristallen. S. 581—585.

O. Tope, Über den Schwingkristall. S. 585—590.

F. Volmer, Über den Dampfdruck der Halogenide des Thalliums und Bleis. S. 590—596.

H. Bauer, Materiewellen- und Lichtquantenbrechung. S. 597—603.

Besprechungen:

K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie. I. u. II. Zweite Auflage. S. 604.

H. Kaufmann, Rhythmische Phänomene der Erdoberfläche. S. 604—605.

A. Kneser, Das Prinzip der kleinsten Wirkung von Leibniz bis zur Gegenwart. S. 605.

H. A. Lorentz, Vorlesungen über theoretische Physik an der Universität Leiden. I.—IV. S. 605—606.

W. Wien und F. Harms, Handbuch der Experimentalphysik Band 19. S. 606—607.

A. Schleede und E. Schneider, Röntgenspektroskopie und Kristallstrukturanalyse. I. u. II. S. 607.

O. Lodge, Der Äther und die Wirklichkeit. S. 607.

K. Schunck, Verstehen und Einsehen. S. 608.

J. Plotnikow, Kurzer Leitfaden der Photochemie. S. 608.

E. Günther, Physikal. Arbeitsbuch. I. S. 608.

Personalien. S. 608.

Angebote. S. 608.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Mit einer Beilage des Verlages Theodor Steinkopff in Dresden, betr. neuere Fachliteratur für Physiker und Chemiker

Digitized by Google

Demnächst erscheint:

GEOMETRISCHE KONFIGURATIONEN

Mit einer Einführung in die kombinatorische Flächentopologie

Von Prof. Dr. Friedrich Levi

Universität Leipzig

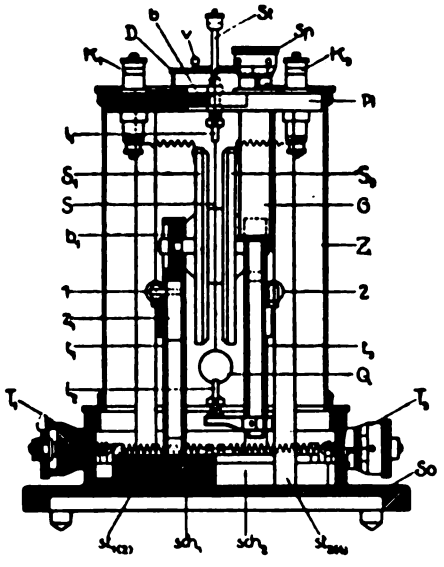
VIII, 312 Seiten mit 60 Figuren. Broschiert RM 24.–, in Ganzleinen gebunden RM 26.–

Die geometrischen Konfigurationen sind aufs innigste verflochten mit allen Teilen der Mathematik, in denen die kombinatorischen Überlegungen vorherrschen. Sie stehen in ebenso engen Beziehungen zur Algebra, insbesondere der Gruppentheorie, wie zur Topologie und zu der Geometria Situs; außerdem ergeben sich von hier aus zuweilen interessante Ausblicke auf andere Teile der Mathematik (Zahlkörper, Kinematik, Statik, Nicht-Euklidische Geometrie). Die Darstellung dieser Zusammenhänge ist das eigentliche Ziel des Buches. Dementsprechend beschränkt sich der Verfasser hauptsächlich auf die wichtigsten reellen Konfigurationen. Eine Fortsetzung, die auch auf komplexe Konfigurationen näher eingehen wird, ist geplant. Der Hauptdarstellung sind zwei Kapitel über Gruppentheorie und über Flächentopologie vorausgeschickt, die alle später benötigten Sätze mit vollständigen Beweisen enthalten. Der topologische Teil ist so abgerundet, daß er (zusammen mit einigen Paragraphen des 6. Kapitels) als Einführung in die kombinatorische Flächentopologie dienen kann. Im übrigen sind die einzelnen Hauptabschnitte völlig selbständig.

VERLAG S. HIRZEL / LEIPZIG C 1

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923. Seite 166—170

Katalog 30, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 18 — 15. September 1929 — 30. Jahrgang

Redaktionsschluß für Nr. 20 am 1. Oktober 1929.

INHALT:

Originalmitteilungen:

H. Kulenkampff, Bemerkungen zum Absorptionsgesetz der durchdringenden Höhenstrahlung. S. 561.

W. Jacobi, Über die Ladungen der Quecksilberatome im Kanalstrahl. Mit Tafel XI u. XII. S. 568.

B. Brendel, O. Mittelstaedt und H. Sack, Dispersion der elektrolytischen Leitfähigkeit. S. 576.

C. Zwikker, Der Einfluß von Oberflächenschichten auf die Glühelektronenemission der Metalle. S. 578.

Cl. Schaefer, F. Matossi und H. Aderhold, Zum Ramaneffekt an Kristallen. S. 581.

O. Tope, Über den Schwingkristall. S. 585.

F. Volmer, Über den Dampfdruck der Halogenide des Thalliums und Bleis. S. 590.

H. Bauer, Materiewellen- und Lichtquantenbrechung. S. 597.

Besprechungen:

K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie. I. u. II. Zweite Aufl. S. 604.

H. Kaufmann, Rhythmische Phänomene der Erdoberfläche. S. 604.

A. Kneser, Das Prinzip der kleinsten Wirkung von Leibniz bis zur Gegenwart. S. 605.

H. A. Lorentz, Vorlesungen über theoretische Physik an der Universität Leiden. I.—IV. S. 605.

Handbuch der Experimentalphysik von W. Wien und F. Harms. Bd. 19. S. 606.

A. Schleede u. E. Schneider, Röntgenspektroskopie und Kristallstrukturanalyse. I. und II. S. 607.

O. Lodge, Der Äther und die Wirklichkeit. S. 607.

K. Schunck, Verstehen und Einsehen. S. 608.

J. Plotnikow, Kurzer Leitfaden der Photochemie. S. 608.

E. Günther, Physikalisches Arbeitsbuch. I. S. 608.

Personalien. S. 608.

Gesuche. S. 608.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Bemerkungen zum Absorptionsgesetz der durchdringenden Höhenstrahlung.

Von Helmuth Kulenkampff.

I. Problem.

Durch den interessanten Versuch von Bothe und Kohlhörster[1]) ist neuerdings wieder die Frage aufgeworfen worden, ob die durchdringende Höhenstrahlung ihrer Natur nach eine Wellenstrahlung oder eine Korpuskularstrahlung sei. Das Ergebnis des Versuches scheint sehr zugunsten einer Korpuskularnatur zu sprechen; der bisher gewohnten Auffassung von der Wellennatur gemäß liegt es jedoch nahe, eingehend zu prüfen, welches Verhalten von einer Wellenstrahlung zu erwarten ist und ob nicht vielleicht auch von dieser Seite eine Erklärung der von Bothe und Kohlhörster beobachteten Koinzidenzen möglich ist. Die folgenden Überlegungen haben eine derartige Möglichkeit nicht erkennen lassen; in einigen Punkten scheinen sie mir sogar zu zeigen, daß bisherige Argumente für die Wellenauffassung nicht recht beweiskräftig sind. Da manche Einzelheiten des Vorganges bisher anscheinend nicht die gebührende Beachtung gefunden haben, wird es jedenfalls nützlich sein, die Betrachtungen, wie eine sehr kurzwellige γ-Strahlung sich beim Durchgang durch Materie, hinsichtlich ihres Ionisierungsvermögens, verhalten müßte, hier mitzuteilen. Denn es wird Klarheit auch darüber erforderlich sein, wenn es gilt, zu einer allseitig gesicherten Aussage über die Natur der Höhenstrahlung zu gelangen.

Nach allen bisher üblichen Methoden bestimmt man das Ionisierungsvermögen der Höhenstrahlung in Abhängigkeit von der Dicke durchstrahlter materieller Substanzen; der so bestimmte Absorptionskoeffizient ist die einzige Größe, aus der weitere Schlüsse gezogen werden. Man nimmt dabei an, was nach unseren Kenntnissen über normale γ-Strahlen zweifellos berechtigt ist, daß die Schwächung einer so kurzwelligen Strahlung allein auf Zerstreuung beruht. Es darf aber nicht übersehen werden, daß man unter solchen Umständen einen einfach definierten

1) W. Bothe und W. Kohlhörster, Naturwissensch. **17**, 271, 1929.

Digitized by Google

Schwächungskoeffizienten nur dann erhält, wenn die gestreute Strahlung ihrerseits nicht mitgemessen wird, was bei der Höhenstrahlung und den hier vorliegenden Beobachtungsbedingungen durchaus nicht der Fall ist. Es wird sich hier der Primärstrahlung nicht nur die einfach, sondern auch die mehrfach gestreute Strahlung überlagern, deren Wellenlänge durch Compton-Prozesse schrittweise vergrößert ist.

Es wird also zu untersuchen sein, wie der Intensitätsabfall eines solchen Strahlengemisches vor sich geht; dabei bleibt besonders zu beachten, daß nicht die Energie der Strahlung, sondern ihre Ionisierungswirkung (gewöhnlich als „Intensität" bezeichnet) gemessen wird.

Daß die weichere Streustrahlung der Compton-Prozesse bei der Absorption der Höhenstrahlung eine Rolle spielen muß, ist bekannt und auch schon mehrfach hervorgehoben worden[1]). Es wird aber anscheinend meist übersehen, daß es sich nicht um eine einfache Überlagerung handelt; die Streustrahlungs-Bildung ist vielmehr mit dem Durchgang durch Materie untrennbar verknüpft, so daß der Intensitätsverlauf nur durch eine genaue Analyse des ganzen Vorganges darstellbar ist. Vielfach ist wohl auch der Einfluß der Streustrahlung seinem Betrage nach unterschätzt worden, so etwa von Millikan und Cameron (l. c.), deren allerdings nur kurze und qualitative Bemerkungen über diesen Gegenstand deshalb unzutreffend sind, weil sie sich nur mit der Energie der Strahlung befassen. Eine vollständige und mathematisch exakte Behandlung des Problems der Mehrfachstreuung unter Berücksichtigung des Compton-Effekts stößt zwar auf unüberwindliche Schwierigkeiten; ich glaube aber im folgenden zeigen zu können, daß man mit einigen Näherungen in sehr einfacher Weise zu einem Resultat gelangen kann, welches die wesentlichen Merkmale sicher richtig erkennen läßt. Um diese deutlich hervortreten zu lassen, soll nur der vereinfachte Fall einer monochromatischen, senkrecht einfallenden Strahlung behandelt werden. Komplikationen, wie sie der allseitige Einfall der Strahlung mit sich bringt[2]), sollen also hier noch außer Betracht bleiben, ebenso die vielfach erörterten Erscheinungen beim Übergang von einem Medium zum anderen[3]). Erst nach einer weiteren Klärung der Grundlagen wird man an eine Diskussion spezieller Einzelheiten herangehen können.

1) R. A. Millikan und G. H. Cameron, Phys. Rev. **28**, 851, 1926; G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **82**, 413, 1927 u. a.

2) Vgl. H. Hellmann, Physik. Zeitschr. **30**, 357, 1929.

3) Besonders L. Myssowsky und L. Turwin, Zeitschr. f. Phys. **50**, 273, 1929; die Erscheinungen können wohl überhaupt schwer als Wirkung der gestreuten Strahlung erklärt werden, wie auch D. Skobelzyn, Zeitschr. f. Phys. **54**, 686, 1929 bemerkt.

II. Allgemeine Voraussetzungen.

Es fehlt uns naturgemäß an direkter experimenteller Kenntnis über die Eigenschaften einer Ultra-γ-Strahlung, d. h. über den Streukoeffizienten, Verteilung der Streuintensität usw. Soweit bestimmte Annahmen hierüber im folgenden nötig sind, muß also in üblicher Weise eine theoretische Formel zugrunde gelegt werden, und zwar soll die von Klein und Nishina[1]) aus der Diracschen Theorie abgeleitete Formel benutzt werden. Sie ist nur maßgebend für die quantitativen Beziehungen; dem qualitativen Charakter nach ändern sich die Ergebnisse nicht, wenn man zu irgendeiner anderen Streuformel übergeht. Die Anwendung der Formel vereinfacht sich für sehr kurze Wellen; als Maß dient die aus der Theorie des Compton-Effekts bekannte Größe

$$\alpha = \Lambda/\lambda\,; \quad \Lambda = \frac{h}{m \cdot c} = 24\,X \cdot E.$$

Es soll im folgenden stets vorausgesetzt werden, daß

$$\alpha \gg 1$$

ist.

Die Verteilung der Streuintensität, wie sie sich nach Klein und Nishina berechnet, ist für zwei Werte von α in Fig. 1 dargestellt. Die zugehörigen Wellenlängen sind $\lambda = 0{,}24$ bzw. $= 0{,}024$ XE., in welchem Bereiche etwa nach bisherigen Vorstellungen die Wellenlängen der Höhenstrahlung anzunehmen wären[2]). P ist die Primärrichtung, S die Verteilungskurven der Streustrahlung in Polarkoordinaten. Man bemerkt, wie außerordentlich eng sich diese in der Primärrichtung konzentriert[3]); nach rückwärts ist ihre Intensität im Vergleich dazu so gering (von der Größenordnung $1/\alpha^2$), daß es in der Zeichnung nicht zum Ausdruck gebracht werden kann. Es ist hieraus ohne weiteres zu ersehen, daß auch nach vielfachen aufeinanderfolgenden Streuprozessen sich praktisch die gesamte Streustrahlungsintensität innerhalb eines relativ kleinen Öffnungskegels um die Primärrichtung befindet.

Vermöge des schrägen Verlaufes der gestreuten Strahlen haben diese zwar in einer zwischen-

1) O. Klein und Y. Nishina, Zeitschr. f. Phys. **52**, 853, 1929.

2) E. Regener (Naturwissensch. **17**, 183, 1929) gibt für die durchdringendste, bei seinen Bodensee-Messungen gefundene Komponente sogar $\alpha = 4000$ an.

3) Die von P. A. M. Dirac (Proc. Roy. Soc. A **111**, 405, 1926) aufgestellte Formel liefert noch engere Verteilungskurven.

Digitized by Google

geschalteten Schicht einen etwas größeren Weg als die senkrechten Primärstrahlen zu durchlaufen. Der Unterschied bleibt aber klein und kann vernachlässigt werden, so lange wir uns auf so viele Streuprozesse beschränken, daß der gesamte Ablenkungswinkel nicht größer als etwa 15 bis 20° wird. Soweit Messungen an der Höhenstrahlung in der freien Atmosphäre oder in großen Seen ausgeführt werden, sind so breite Strahlen-

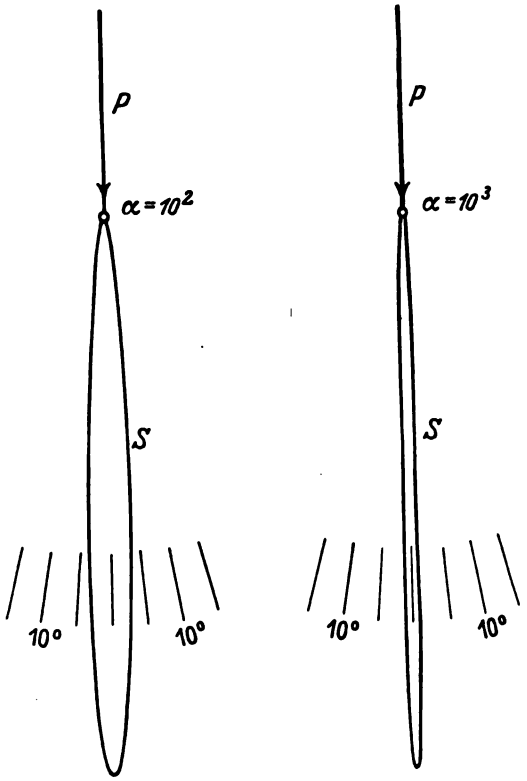


Fig. 1. Verteilungskurven der Streuintensität, berechnet nach Klein und Nishina.

bündel vorhanden, daß auch noch bei weiterem Öffnungskegel die Streustrahlung voll in das Ionisierungsgefäß gelangen kann. Aber auch bei seitlicher Abschirmung wird der Öffnungswinkel von der hier angenommenen Größenordnung sein[1]).

Wir können also eine erste Vereinfachung dahingehend machen, daß wir annehmen: es überlagert sich die gesamte, von einer weiter unten zu erörternden Anzahl von Streuprozessen herrührende Streustrahlung der primären und wird mit ihr gemessen.

Eine zweite Vereinfachung ist zu machen hinsichtlich der Wellenlänge der Streustrahlung. Diese hängt jeweils vom Streuwinkel ab und es ist für eine übersichtliche Behandlung des Problems nötig, für jeden einzelnen der aufeinanderfolgenden Streuprozesse mit einer mittleren, konstanten Wellenlängenzunahme zu rechnen; es ist nachträglich leicht zu sehen, daß diese Vereinfachung nichts Wesentliches verändert. Die mittlere Wellenlängenänderung soll definiert werden als die Wellenlängenänderung, die nach der Gleichung des Compton-Effekts auftritt bei Streuung unter dem häufigsten Streuwinkel, d. h. dem Winkel, unter dem die meisten Quanten gestreut werden.

Dieser häufigste Streuwinkel ϑ_m läßt sich aus der Formel von Klein und Nishina leicht berechnen, wenn man die Größe $1 + \alpha\,(1 - \cos\vartheta) = \frac{\lambda + \Delta\lambda}{\lambda}$ als Variable einführt; es ergibt sich dann (unter der Voraussetzung $\alpha \gg 1$) die Beziehung:

$$1 + \alpha\,(1 - \cos\vartheta_m) = 1{,}433, \qquad (1)$$

d. h., wie aus dieser Schreibweise leicht zu ersehen ist, bei jedem Streuprozeß wird im Mittel die Wellenlänge auf das 1,433 fache vergrößert. Millikan und Cameron haben früher (l. c.) eine Wellenlängenänderung auf das 2 fache abgeleitet, wobei sie jedoch über die Energie gemittelt haben. Mir scheint die hier gewählte Mitteilung über die Anzahl der Streuprozesse deshalb richtiger zu sein, weil die Ionisierungswirkung in erster Näherung der Zahl der Quanten proportional ist, wie weiter unten gezeigt werden soll.

III. Durchführung der Rechnung.

Unter diesen Voraussetzungen ist die weitere Behandlung des Problems nun leicht durchzuführen. Aus der einfallenden, monochromatischen Primärstrahlung P entsteht durch Streuprozesse die langwelligere Streustrahlung S_1 mit der Wellenlänge $1{,}433\lambda_p$, aus dieser bei erneuter Streuung eine Strahlung S_2 mit der Wellenlänge $1{,}433^2\,\lambda_p$ usw. Die Wahrscheinlichkeiten der Streuung sind dabei für die verschiedenen Strahlengruppen P, S_1, S_2, ..., verschieden, entsprechend ihrer verschiedenen Wellenlänge.

Die schrittweise Bildung der Streustrahlungsgruppen S_1, S_2, ... ist hinsichtlich der mathematischen Behandlung durchaus analog den Gesetzen des radioaktiven Zerfalls. Das Strahlungsproblem entspricht dem Fall eines ursprünglich reinen Radioelementes, aus dem sich allmählich die Folgeprodukte bilden und auch ihrerseits weiter zerfallen. Die betreffenden Gleichungen können also ohne weiteres übernommen werden; es ist lediglich die Zerfallskonstante zu ersetzen durch die Streuwahrscheinlichkeit, d. h. den Absorptionskoeffizienten μ.

1) Siehe z. B. E. Steinke, Zeitschr. f. Phys. **48**, 647, 1928.

Digitized by Google

Für diesen findet man aus der für den Fall $\alpha \gg 1$ vereinfachten Formel von Klein und Nishina

$$\mu = \text{const} \cdot \frac{1}{\alpha}(1 + 2\lg 2\alpha). \qquad (2)$$

Für die Koeffizienten zweier, beim Streuprozeß aufeinander folgender Strahlungsgruppen ergibt sich hieraus

$$\frac{\mu_{k+1}}{\mu_k} = \frac{\alpha_k}{\alpha_{k+1}} \cdot \frac{1 + 2\lg 2\alpha_{k+1}}{1 + 2\lg 2\alpha_k} = 1{,}433 \cdot \frac{1 + 2\lg 2\alpha}{1 + 2\lg 2 \cdot 1{,}433 \cdot \alpha}. \qquad (2a)$$

In dieser Form ist das logarithmische Glied praktisch unabhängig von α; wenn z. B. α von 100 auf 1000 wächst, ändert sich dieses Glied nur von 0,9415 auf 0,9575. Es kann also in guter Annäherung als konstant = 0,950 angenommen werden; wir erhalten damit

$$\frac{\mu_{k+1}}{\mu_k} = 1{,}433 \cdot 0{,}950 = 1{,}361. \qquad (3)$$

Während also bei jedem Streuprozeß die Wellenlänge sich im Mittel auf das 1,433 fache ändert, ändert sich der Absorptionskoeffizient auf das 1,361 fache.

Wir betrachten zunächst die Anzahl der Quanten N im Strahl. Diese bestimmen sich aus den Formeln der radioaktiven Zerfallstheorie[1]) (die Primärstrahlung ist durch den Index $_0$ gekennzeichnet):

$$N_k = \sum_0^k a_k^i e^{-\mu_i \cdot d}$$

mit der Anfangsbedingung

$$N_v = N_p = 1\,; \quad N_1 = N_2 = N_3 = \ldots = 0 \qquad (4)$$

für $d = o$, und der Rekursionsformel

$$a_k^i = \frac{\mu_{k-1}}{\mu_k - \mu_i} \cdot a_{k-1}^i$$

zur Bestimmung der Koeffizienten.

Fig. 2 zeigt das Resultat dieser Berechnung; als Kurve P den einfach exponentiellen Abfall der Primärstrahlung allein, als Kurven S_1, S_2, S_3 Bildung und weiterhin Abfall der Streustrahlungsgruppen. Höhere Glieder sind hier nicht eingetragen, um das Bild nicht unübersichtlich zu machen. Abszisse ist das Produkt aus Absorptionskoeffizient der Primärstrahlung μ_p und durchsetzter Schichtdicke d. Die Kurven gelten so allgemein für beliebige Primärwellenlänge und lassen sich für ein bestimmtes μ_p und damit λ_p leicht auf die betreffenden Schichtdicken beziehen.

1) Vgl. W. Bothe, Handb. der Physik (Geiger-Scheel), Band 22, Kap. 3.

Bevor wir zur Bestimmung der Gesamtwirkung aller Strahlungsgruppen übergehen können, muß nun hier die Frage nach der Ionisierungswirkung in Abhängigkeit von der Wellenlänge erörtert werden. Die Ionisierung wird allein durch die Rückstoßelektronen bewirkt, deren Energie hier sehr groß ist, und zwar nach Gleichung (1) im Mittel jeweils = 0,3 × Energie des erzeugenden Strahlungsquants. Für $\alpha = 10^2$ bis 10^3 ist also die Elektronenenergie von der Größenordnung $1{,}5 \cdot 10^7$ bis $1{,}5 \cdot 10^8$ Volt.

Unter diesen Umständen kann die Reichweite R als proportional der Energie und die in einem

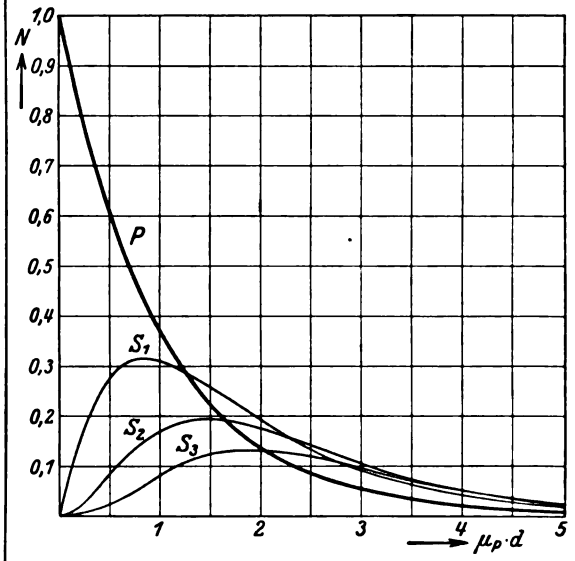


Fig. 2. Kurven der Primär- und Streustrahlungsgruppen (Anzahl der Quanten).

Gas pro cm Weglänge gebildete Ionenzahl als konstant (nach üblichen Annahmen etwa 40 Ionenpaare pro cm in Luft) betrachtet werden. Die Reichweite in Luft von Atmosphärendruck berechnet sich damit für die obigen Energiewerte zu rund 0,12 bis 1,2 km, also groß gegenüber den Dimensionen normaler Ionisierungsgefäße. Ein Rückstoßelektron erzeugt also unabhängig von seiner Energie, und damit auch unabhängig von der Energie des erzeugenden Strahlungsquants, im Meßgefäß stets die gleiche Ionisierung.

Diese ist also proportional der Anzahl der Rückstoßelektronen, die, sei es mit dem Anfang, mittleren Teilen oder dem Ende ihrer Bahn, in das Ionisierungsgefäß hereinreichen (anders ausgedrückt: der Dichte des Elektronenstroms am Orte der Messung). Da die Rückstoßelektronen, ebenso wie die Streustrahlung, praktisch die Primärrichtung haben, ist diese Anzahl gleich der Zahl der Rückstoßelektronen (= Zahl der Streuprozesse), die von der einfallenden Strahlung auf einer Weglänge gleich der Reichweite R ge-

Digitized by Google

bildet werden. Materialunterschiede können dabei außer Betracht bleiben, da der Absorptionskoeffizient der Strahlung mit Sicherheit, der Geschwindigkeitsverlust der Elektronen jedenfalls in Annäherung einfach der Elektronendichte proportional ist[1]).

Die von den Quanten der Strahlungsgruppe k erzeugte Ionisierung ist also gegeben durch

$$J_k = \text{const.}\ N_k R_k \mu_k .$$

Da R proportional $1/\lambda$ ist, so ergibt sich daraus, entsprechend der obigen Gleichung (3)

$$\frac{J_{k+1}}{J_k} = \frac{N_{k+1}}{N_k} \cdot 0{,}950 . \qquad (5)$$

Die Ionisierung ist also, für nicht zu große Wellenlängenunterschiede, in erster Näherung der Zahl der Quanten proportional, und nicht der Energie der Strahlung.

Wir erhalten nach (5) aus Fig. 2 die entsprechenden Kurven für die Ionisierungswirkung, indem wir die Ordinaten für die einzelnen Streustrahlungsgruppen S_1, S_2, S_3.. mit Faktoren $0{,}95$, $0{,}95^2$, $0{,}95^3$ . . . multiplizieren. Das Ergebnis ist in Fig. 3 veranschaulicht, wo jetzt naturgemäß die höheren Streuglieder etwas schwächer hervortreten.

Da, wie oben gezeigt wurde, die Streustrahlung in ihrer vollen Wirkung der primären hinzuzurechnen ist, erhalten wir jetzt die gesamte Ionisierungswirkung der Strahlung durch einfache Summation der Einzelwirkungen. Eine solche Summation ist als ausgezogene Kurve in Fig. 4 dargestellt, und zwar sind hier auch höhere Streustrahlungsgruppen, bis zum Gliede S_7, berücksichtigt; die mittlere Wellenlänge beträgt für dieses letzte Glied das 12,4 fache der primären. Diese Kurve stellt also den Verlauf der Ionisierungsintensität dar, wie wir ihn bei einer ursprünglich monochromatischen Strahlung zu erwarten hätten. Man bemerkt den starken Unterschied gegenüber dem exponentiellen Verlauf, der zum Vergleich als gestrichelte Kurve in Fig. 4 noch einmal eingetragen ist. Erst für große Werte von $\mu_p \cdot d$ stellt sich ein „Gleichgewicht" ein, für das dann schließlich ein exponentieller Abfall mit dem Koeffizienten μ_p der Primärstrahlung gilt. Die gleiche Exponentialkurve ist am rechten Ende der Fig. noch einmal eingezeichnet und läßt erkennen, daß auch hier die Abweichung noch erheblich ist.

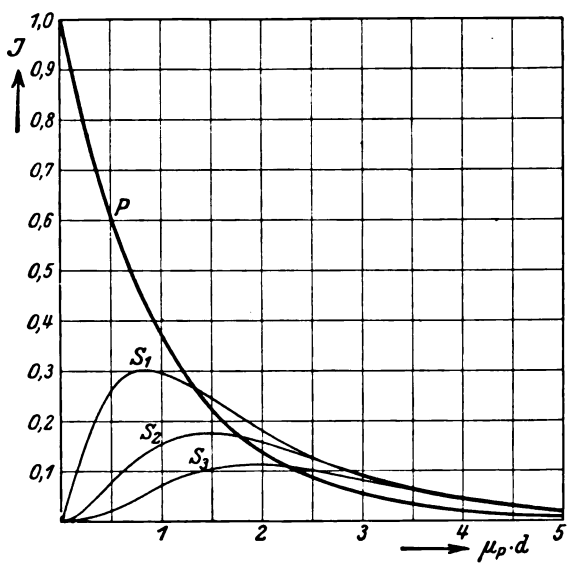


Fig. 3. Kurven der Primär- und Streustrahlungsgruppen (Ionisierungswirkung).

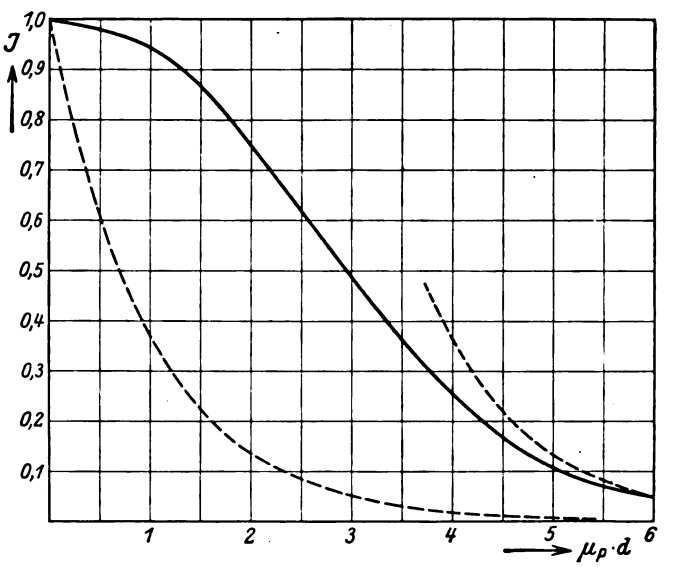


Fig. 4. Summationskurve der Ionisierungswirkung.

Eine gewisse Willkür liegt natürlich darin, daß bei der Summation gerade 7 Streuglieder berücksichtigt wurden. Die Zahl muß abhängig sein von der Primärwellenlänge, da sich mit ihr der Öffnungskegel der Streustrahlung ändert. Der wesentliche Charakter der Kurve wird aber hierdurch nicht sehr berührt, besonders da der Einfluß höherer Streuglieder erst merklich wird außerhalb des hier gezeichneten Kurventeiles. Weiter ist es nicht exakt, die Reihe überhaupt bei einem bestimmten Gliede abzubrechen, vielmehr müßten die höheren, die einem zunehmend schrägeren Einfall der Streustrahlen entsprechen, mit abnehmender Intensität berücksichtigt werden. Es ist aber aus dem Charakter der Kurve

1) Bzgl. des Einflusses der Abweichungen von der einfachen Proportionalität auf die Wirksamkeit der Rückstoßelektronen vgl. D. Skobelzyn, Zeitschr. f. Phys. **54**, 686, 1929.

Digitized by Google

zu ersehen, daß man dies dadurch gut approximieren kann, daß man statt etwa vom 4. oder 5. Gliede ab die folgenden mit abnehmender Intensität anzusetzen, etwas darüber hinaus, etwa bis zum 7., alle Glieder voll berücksichtigt und die folgenden dann ganz unterdrückt[1]). In diesem Sinne gilt unsere Darstellung für eine mittlere Wellenlänge; fügt man die Ablenkungswinkel ϑ_m der einzelnen Streuprozesse einfach additiv zusammen, so erhält man für $\alpha = 500$ bei Summation bis zum 5. Gliede $\Sigma\, \vartheta_m = 17^0\, 45'$.

Eine anfängliche Vereinfachung bestand in der Rechnung mit einer konstanten mittleren Wellenlängenänderung. Bei einer exakten Behandlung müßten statt der einzelnen Kurven in Fig. 2 und 3 Kurvenscharen auftreten; da alle Kurven einer solchen Schar qualitativ ähnlichen Verlauf haben, so übersieht man jetzt leicht, daß diese Vereinfachung für die Gestalt der Summationskurve unwesentlich ist.

Nicht ganz korrekt ist ferner die Kurvendarstellung im ersten Anfang, sofern man diesen auf den Eintritt der Strahlung in die Atmosphäre bezieht. Die Ionisierungswirkung ist erst dann voll ausgebildet, wenn die Strahlung bereits eine Schichtdicke = der Reichweite der Rückstoßelektronen durchsetzt hat. Da die mittlere Reichweite der Wellenlänge und damit in Annäherung dem Absorptionskoeffizienten μ umgekehrt proportional ist, entspricht diese Schichtdicke einem annähernd konstanten Wert des Produktes $\mu_p d$. Zahlenmäßig findet man hierfür etwa $\mu_p d = 0{,}1$; innerhalb dieses Bereiches wäre also dann in Fig. 4 die Kurve von Null an linear ansteigend zu zeichnen.

IV. Folgerungen.

Es sei zunächst darauf hingewiesen, daß der hier abgeleitete Intensitätsverlauf unabhängig ist von der Natur der durchstrahlten Substanzen, da das Streuvermögen sicherlich allein durch die Zahl der Atomelektronen pro Volumeinheit gegeben ist. Wenn sich also auch die Strahlung an jeder Stelle aus primärer und gestreuter in bestimmtem Intensitätsverhältnis zusammensetzt, so ist doch durch reine Ionisationsmessungen eine Trennung beider prinzipiell nicht möglich: die Einschaltung irgendeiner absorbierenden Schicht führt lediglich um ein entsprechendes Stück weiter auf der Intensitätskurve.

Dabei muß die Schwächung stets geringer ausfallen als dem Absorptionskoeffizienten der Primärstrahlung entsprechen würde. Dies mag zunächst überraschen, denn man möchte wohl vermuten, daß das Auftreten der weicheren Streu-Anteile die Gesamtstrahlung stärker absorbierbar mache[1]); man übersieht aber dabei, daß der Bildungsprozeß der Streustrahlung in jeder absorbierenden Schicht gleichmäßig seinen Fortgang nimmt; u. U. kann hierdurch sogar der Abfall der Primärintensität überkompensiert werden. Die Verhältnisse werden wohl am deutlichsten, wenn man sich die zunächst paradoxe Tatsache vergegenwärtigt, daß im Anfang, wo die Strahlung noch nahe monochromatisch ist, die Abweichung vom exponentiellen Abfall am größten ist und daß sich dieser um so vollkommener einstellt, je inhomogener die Strahlung wird.

Der Kurvenverlauf nun, wie er hier abgeleitet ist, weicht durchaus ab vom experimentell für die Höhenstrahlung beobachteten: die Intensität nimmt dort zunächst rascher und erst in sehr großen Tiefen annähernd exponentiell ab. Unsere Kurvendarstellung bezieht sich aber gerade in ihren mittleren Teilen auf den der Beobachtung zugänglichen Bereich, wie man leicht durch einen Vergleich mit den aus den bisherigen Messungen abgeleiteten Absorptionskoeffizienten sieht. Für den langwelligen Anteil der Höhenstrahlung kann man in Erdbodennähe etwa $\mu/\varrho = 3 \cdot 10^{-3}$ annehmen; man befindet sich also in diesem Falle etwa bei dem Abszissenwert $\mu_p \cdot d = 3$. Für eine härtere Komponente ist nach Hoffmann und Steinke etwa $\mu/\varrho = 3 \cdot 10^{-4}$ anzunehmen; der Erdboden entspricht also hier der Abszisse $\mu_p \cdot d = 0{,}3$. Die härteste, von Regener[2]) angegebene Komponente mit $\mu/\varrho = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ konnte von ihm bis etwa 200 m Wassertiefe gemessen werden, d. h. also bis $\mu_p \cdot d = 3{,}6$[3]).

Man ist also gezwungen, eine besondere Inhomogenität der einfallenden Strahlung anzunehmen, um den Beobachtungen gerecht zu werden, und zwar eine Inhomogenität von durchaus anderer Art und viel stärkerem Grade, als man sie bisher vorausgesetzt hat, um die Beobachtungskurve aus einer Überlagerung einfacher Exponentialkurven zusammenzusetzen. Der gleichen Schwierigkeit steht man bekanntlich gegenüber, wenn man die Höhenstrahlung als Korpuskularstrahlung auffassen will; ich halte für ein wesentliches Ergebnis dieser Be-

1) In großen Tiefen muß natürlich eine weichere, unter großen Winkeln und auch nach rückwärts gestreute Strahlung in stärkerem Maße vorhanden sein. Die von E. Steinke (Zeitschr. f. Phys. **48**, 647, 1928) bei seinen Messungen in Davos und Muottas Muraigl festgestellte Zunahme des Absorptionskoeffizienten bei großem Öffnungswinkel darf aber damit nicht in Zusammenhang gebracht werden.

1) Einen entsprechenden Ansatz macht z. B. E. Steinke, l. c.

2) E. Regener, Naturwissensch. **17**, 183, 1929.

3) Diese Betrachtungen geben natürlich nur die Größenordnung, da μ_p in komplizierter (vom Werte $\mu_p \cdot d$ abhängiger) Weise mit der experimentell bestimmten Schwächung zusammenhängt.

Digitized by Google

trachtungen die Feststellung, daß diese Komplikation in fast gleicher Weise auch für eine Wellenstrahlung als vorhanden angenommen werden muß.

Allerdings wäre für eine Wellenstrahlung das Zustandekommen einer gerade passenden Inhomogenität vielleicht leichter zu verstehen. Man könnte sich vorstellen, daß schon innerhalb der Sterne, welche die Höhenstrahlung emittieren, solche Schichtdicken durchlaufen werden, daß die Strahlung im „Gleichgewicht" auf der Erde ankommt. Dann könnte man, wie bisher üblich, mit einzelnen Komponenten rechnen, deren jede für sich exponentiell abnimmt.

Es bleibt jedoch die Feststellung, daß die Strahlung gerade dann, wenn ihre Intensität exponentiell abnimmt, besonders inhomogen ist. Dieser Gesichtspunkt ist von Bedeutung für nähere Betrachtungen über die von der Strahlung ausgelösten Rückstoßelektronen, bei denen ein entsprechendes Überwiegen verhältnismäßig kleiner Energien zu erwarten ist. Denken wir uns vereinfachend, ebenso wie bei der Streustrahlung, diese aus einzelnen Energiegruppen zusammengesetzt, so lassen sich quantitative Angaben unmittelbar aus Fig. 3 ableiten. Die Zahl der Elektronen einer bestimmten Energiegruppe ist gemäß dem oben Gesagten proportional der Ionisierungsintensität derjenigen Strahlungsgruppe, die sie erzeugt, mithin gegeben durch die Ordinatenhöhen der einzelnen Kurven in Fig. 3.

Für einige Werte von $\mu_p \cdot d$ ist diese Zusammensetzung der Energien E in Fig. 5 ver-

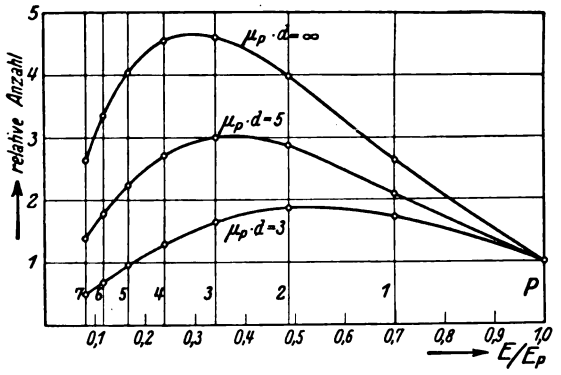


Fig. 5. Energiegruppen der Rückstoßelektronen.

anschaulicht. Die o bezeichnen die relativen Anzahlen der Rückstoßelektronen einer jeden Energiegruppe; entsprechend der Wellenlängenannahme auf das 1,433fache bei jedem Streuprozeß nimmt von einer Gruppe zur nächsten die mittlere Energie im Verhältnis 1 : 1,433 ab. In der Figur sind die einzelnen Punkte der Deutlichkeit halber durch Kurven miteinander verbunden, obwohl natürlich in dieser Art der Darstellung ein Kurvenzug keine physikalische Bedeutung hat. Die Grenzkurve für $\mu_p \cdot d = \infty$ entspricht dabei der Gleichgewichtszusammensetzung der Strahlung.

Es ist also zu erwarten, daß die tatsächlichen Energien der Rückstoßelektronen ganz erheblich geringer sind als man sie berechnet, wenn man einen nach bisherigen Annahmen bestimmten Absorptionskoeffizienten und eine daraus berechnete einheitliche Wellenlänge der Strahlung zugrunde legt. Man muß nicht nur bereits in der Primärstrahlung wesentlich stärkere Anteile langwelliger Strahlung annehmen, sondern außerdem berücksichtigen, daß auch bei primär monochromatischer Strahlung, je nach dem Werte von $\mu_p \cdot d$, Elektronen von 3 bis 10 mal kleinerer Energie in erheblicher Menge vorhanden sind.

Die Nebelkammerversuche von Skobelzyn[1]) haben Korpuskularbahnen gezeigt, die auch in stärksten Magnetfeldern geradlinig verlaufen. Unter der Annahme, daß es Bahnen von Elektronen sind, findet Skobelzyn, daß ihre Energie $> 1{,}5 \cdot 10^7$ Volt sein muß. Er deutet sie als Rückstoßelektronen der Höhenstrahlung und weist mit Recht darauf hin, daß deren Energie beträchtlich größer als dieser Grenzwert sein müsse, da die meisten von ihnen erst nach vorangegangenem Energieverlust in die Nebelkammer gelangen. Es scheint mir, daß unter Berücksichtigung der hier dargelegten Verhältnisse diese Forderung nicht mit Sicherheit als erfüllt angesehen werden darf. Jedenfalls wird man diese Gesichtspunkte beachten müssen, wenn man zu entscheiden sucht, ob diese Korpuskularstrahlen primären Ursprungs oder ob sie von einer Wellenstrahlung erzeugte Rückstoßelektronen sind.

Zusammenfassung.

Der Intensitätsabfall einer Ultra-γ-Strahlung beim Durchgang durch Materie wird beeinflußt durch die bei der Streuung auftretende langwellige Strahlung. Es wird ein der radioaktiven Zerfallstheorie analoges Rechenverfahren angegeben, welches es ermöglicht, die hierdurch hervorgerufenen besonderen Verhältnisse in guter Annäherung zu beschreiben. Es zeigt sich, daß der Intensitätsabfall einer primär monochromatischen Strahlung von einem exponentiellen wesentlich abweicht und daß auch für andere Eigenschaften der Strahlung die Beimischung langwelliger Strahlung von erheblicher Bedeutung ist.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, August 1929.

1) D. Skobelzyn, l. c.

(Eingegangen 10. August 1929.)

Digitized by Google

Über die Ladungen der Quecksilberatome im Kanalstrahl.

Von Werner Jacobi.

Mit Tafel XI und XII.

Einleitung.

J. J. Thomson berichtet in seinem Buche „Rays of Positive Electricity" über die Auffindung sehr hoch ionisierter Quecksilberatome anläßlich seiner elektromagnetischen Analyse von Kanalstrahlen, die in einem kugelförmigen Entladungsrohr erzeugt wurden, mittels der Parabelmethode. Er deutet die erhaltenen Parabelspuren (Fig. 15) dahin, daß die Quecksilberatome den Kathodenfall einfach oder achtfach positiv geladen durchlaufen haben, während sie auf ihrem späteren Weg durch Kanal und Beobachtungsraum durch Umladungen (Aufnahme von Elektronen) auch die dazwischenliegenden Ionisationsgrade erreichen können. Die achtfache Ladung ist bei Thomson nicht mehr durch eine Parabelspur vertreten, vielmehr wird sie — nach einem später zu erläuternden Verfahren — aus dem Verhalten der anderen, geringeren Ladungen zugehörigen Parabelspuren erschlossen. Innerhalb der Parabel 1 sind deutlich zwei Verdickungen wahrnehmbar, die ebenfalls zwei bevorzugten Ladungszuständen (nach Thomson ein- und achtfacher Ionisation) zukommen müssen. In Abschnitt V wird darauf noch näher einzugehen sein. Jedenfalls kann nach dem Thomsonschen Befund angenommen werden, daß im Kanalstrahl hochgeladene Quecksilberionen auftreten.

Mehrfach geladene Quecksilberatome wurden auch von Aston[1]) bei seinen Untersuchungen mit dem Massenspektrographen gefunden, allerdings nur bei Anwendung eines kugelförmigen Entladungsrohres. Man kann auf den Platten die Quecksilberisotopen bis zur sechsfachen Ordnung (sechsfachen Ladung) gut wahrnehmen, wobei deren Intensität stets abnimmt, so daß nicht entschieden werden kann, ob die noch höheren Ordnungen tatsächlich nicht vorhanden sind, oder aus Mangel an Intensität nicht mehr erkennbar werden.

Auch J. Stark, G. Wendt und H. Kirschbaum[2]) fanden bei Dopplereffektuntersuchungen am Quecksilberkanalstrahl vier Geschwindigkeitsbereiche, welche auf ein- bis vierfache Ladung schließen lassen.

Nach diesen nicht ganz einheitlichen Befunden schien es angebracht, der Frage nach der Ionisierbarkeit des Quecksilberatoms im Kanalstrahl in einer neuen Untersuchung näher zu treten.

1) Aston, Isotope S. 70, Leipzig, S. Hirzel, 1923. Proc. Royal Soc. **115**, 508, 1927.

2) Stark, Wendt, Kirschbaum, Ann. d. Phys. **42**, 278, 1913.

I. Die Untersuchungsmethode.

Zur Analysierung der in den Beobachtungsraum eintretenden Quecksilberkanalstrahlen wurde — wie bei J. J. Thomson — die sogenannte Parabelmethode in Anwendung gebracht. Sie bedarf, da die Deutung ihrer Ergebnisse nicht immer einfach ist, einer genaueren Betrachtung.

Zunächst seien einige Kürzungen eingeführt, die die Betrachtung wesentlich erleichtern. Der Quotient aus Ladung und Masse e/m eines Kanalstrahlteilchens, die spezifische Ladung, ist nicht wie bei den Kathodenstrahlteilchen eine Konstante. Die Ladung e des Kanalstrahlteilchens kann ganze Vielfache der Elementarladung betragen, während die Masse m mit der Art der betrachteten Teilchen variiert. Da nun auch ein und dasselbe Teilchen im Verlaufe seines Weges Ladungen gewinnen und verlieren kann, ändert sich unter Umständen der Wert für e/m auch noch zeitlich. Das gleiche Teilchen mit der Masse m kann im Kathodenfall eine andere Ladung, also auch ein anderes e/m haben, als an der Stelle, an der man es später untersucht. Im vorliegenden Falle werden die Teilchen beim Durchgang durch ein magnetisches und elektrisches Feld analysiert, und die spezifische Ladung, die das Teilchen in diesem Augenblick besitzt, bezeichnen wir mit $(e/m)_F$, im Gegensatz zu der spezifischen Ladung des gleichen Teilchens im Kathodenfall, die wir $(e/m)_K$ nennen wollen. Zur Unterscheidung der im Kanalstrahl vorkommenden Ionenarten führen wir folgende Bezeichnungen ein. Als Charakteristikum für die Teilchenmasse benutzen wir das chemische Symbol für die betreffende Atom- oder Molekülart. O, O_2, CO_2 bedeuten Sauerstoffatome, Sauerstoffmoleküle und Kohlensäuremoleküle. Die Anzahl der Elementarladungen, die ein solches Teilchen verloren oder gewonnen hat, kennzeichnen wir durch den oberen Index $+$, $2+$, $-$, $2-$ usf. O^{2+} bedeutet also ein Sauerstoffatom, das zwei Elektronen verloren hat. Eine O^{2+}-Parabel ist dann eine solche Parabelspur, die nur von zweifach positiv geladenen Sauerstoffatomen erzeugt wurde.

Die Parabelmethode beruht nun darauf, daß man einen Kanalstrahl, nachdem er den Kanal durchlaufen hat, durch ein magnetisches und ein dazu paralleles, an der gleichen Stelle befindliches elektrisches Feld schickt, derart, daß er die Kraftlinien senkrecht schneidet. Die ungeladenen Teilchen gehen geradlinig hindurch und erzeugen auf einer in den Strahlengang gestellten photographischen Platte einen unabgelenkten Fleck, während alle im Strahl vorhandenen Ionen je nach ihrer spezifischen Ladung und ihrer Geschwindigkeit mehr oder weniger abgelenkt werden. Im magnetischen Feld allein beschreiben

Digitized by Google

die Teilchen Kreisbogen, die sie nach Durchlaufen des Feldes tangential verlassen. Sie scheinen also der Richtung nach alle aus der Mitte des Feldes zu kommen. Man erhält auf einer senkrecht zum unabgelenkten Strahl aufgestellten photographischen Platte Schwärzungsmaxima, für deren Abstand vom unabgelenkten Fleck y sich eine Beziehung zwischen der spezifischen Ladung der Teilchen $(e/m)_F$ und ihrer Geschwindigkeit errechnen läßt. Aus den Bewegungsgleichungen der Ionen im magnetischen Feld folgt, wenn man kleine Winkelablenkungen und Homogenität voraussetzt, die einfache Beziehung:

$$y = K_1 \left(\frac{e}{m}\right)_F \frac{1}{v} . \qquad (1)$$

K_1 ist eine Konstante, die neben geometrischen Größen (Länge d. abl. Feldes, Abstand der Aufnahmeplatte vom Feld) die Stärke des magnetischen Feldes enthält. Eine ähnliche Betrachtung gilt für das elektrische Feld allein. (Bahnkurven Parabeln). Die elektrische Ablenkung ist gegeben durch die Gleichung:

$$x = K_2 \left(\frac{e}{m}\right)_F \frac{1}{v^2} , \qquad (2)$$

worin K_2 wiederum eine Konstante ist, die neben geometrischen Beziehungen die Stärke des elektrischen Feldes enthält. Für die Geschwindigkeit v gilt daneben die Gleichung:

$$v^2 = 2V(e/m)_K , \qquad (3)$$

wenn V die beschleunigende Spannung in der Kanalstrahlröhre und $(e/m)_K$ die spezifische Ladung im Kathodenfall ist. Geht man mit diesem Wert für v^2 in Gleichung (2) ein, so ergibt sich:

$$x = K_2 \frac{(e/m)_F}{(e/m)_K 2V} . \qquad (4)$$

Wird $(e/m)_F = (e/m)_K$, d. h. haben die Teilchen auf ihrem Wege zwischen Kathodenfall und ablenkendem Feld keinerlei Umladungen erfahren, so erhält man:

$$x = K_2 \frac{1}{2V} . \qquad (5)$$

Die elektrische Ablenkung wird also unabhängig von der spezifischen Ladung.

Eliminiert man aus Gleichung (1) und (2) v bzw. e/m, so ergibt sich:

$$y^2 = C_1 (e/m)_F x ; \qquad y = C_2 v x . \qquad (6)$$

Daraus ersieht man, daß bei gleichzeitiger Wirkung eines magnetischen und eines elektrischen Feldes Teilchen von gleichem (e/m) auf eine Parabel zu liegen kommen, solche von gleicher Geschwindigkeit jedoch auf eine Gerade, die durch den Koordinatenanfangspunkt geht. Die Punkte größter Geschwindigkeit, die sogenannten Parabelköpfe, liegen für den Fall, daß $(e/m)_F = (e/m)_K$ für alle Teilchen erfüllt ist, auf einer Parallelen zur y-Achse. Entlang den Parabeln zieht sich eine Geschwindigkeitsstreuung, die hauptsächlich dadurch bedingt wird, daß nicht alle Ionen den Kathodenfall ganz durchlaufen, sondern erst von irgendeiner beliebigen Stelle ab.

Solche Ionen, die die gleiche spez. Ladung $(e/m)_F$ haben, aber eine größere spez. Ladung $(e/m)_K$, besitzen eine größere Geschwindigkeit, bzw. größere kinetische Energie, als die Teilchen, für die $(e/m)_F = (e/m)_K$ gilt; sie müssen daher dem Koordinatenanfangspunkt näherliegen als diese. Ist z. B. $(e/m)_K = 2(e/m)_F$, so wird neben dem normalen Parabelkopf, der $(e/m)_K = (e/m)_F$ zugehört, ein zweiter Parabelkopf vorhanden sein, für den die elektrische Ablenkung nur halb so groß ist. Auf diese Weise erklären sich die beiden Verdickungen der Parabel 1 in Fig. 15 (Aufn. v. Thomson). Das Verhältnis der zugehörigen elektrischen Ablenkungen ist dort 1 : 8. Damit ergibt sich für die kleinere Ablenkung $(e/m)_K = 8(e/m)_F$. Punkte zweier Parabeln mit gleichem x gehören solchen Ionen an, die die gleiche Potentialdifferenz durchlaufen haben. Durch Kombination von Gleichung (1) und (3) ergibt sich für $V = \text{const.}$:

$$(e_1/m_1)^{1/2} : (e_2/m_2)^{1/2} = y_1 : y_2 .$$

Es liegt im Wesen der Parabelmethode, daß man durch Parabelvergleich nur das Verhältnis der spez. Ladungen (e/m) zweier Teilchengruppen ermitteln kann. Hat man festgestellt, daß:

$$n\,(e_1/m_1) = (e_2/m_2)$$

[n = gemessene Verhältniszahl] das Verhältnis der spez. Ladungen ist, dann lassen sich natürlich beliebig viele Kombinationen angeben, die diese Gleichung befriedigen. Eine gewisse Einschränkung erhält man allerdings dadurch, daß e sich nur ganzzahlig ändern kann und m dies imVerhältnis bekannter Atom- und Molekulargewichte tun muß. Diese Mehrdeutigkeit kann unter Umständen zu wesentlichen Schwierigkeiten führen. Man ist dann gezwungen, durch geeignete Variationen zu erweisen, daß einer der möglichen Deutungen ein besonderer Grad von Wahrscheinlichkeit zukommt. Näheres darüber wird in Abschnitt IV zu berichten sein.

II. Die Apparatur.

Nach der von W. Wien ausgebildeten Durchströmungsmethode werden in einem zylindrischen oder kugelförmigen Entladungsrohr Wasserstoffkanalstrahlen erzeugt, denen durch ein seitlich angesetztes Röhrchen, das reines

Digitized by Google

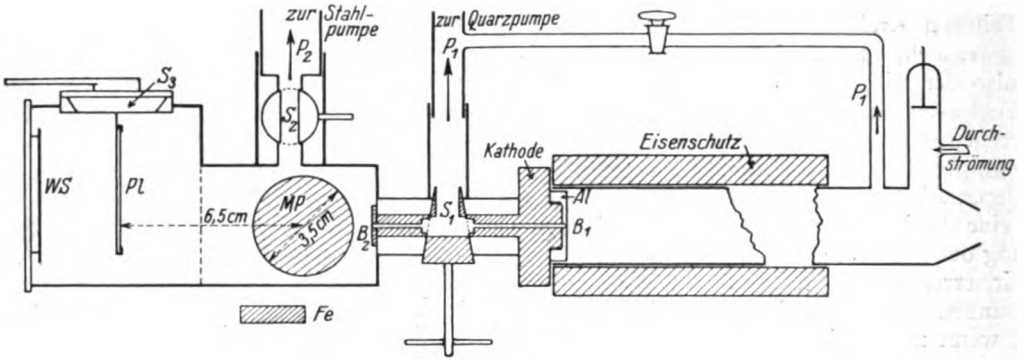


Fig. 1.

Quecksilber enthält, ein gewisser, nicht näher definierbarer Prozentsatz an *Hg*.-Kanalstrahlen beigemischt wird. Der Dampfdruck des Quecksilbers dürfte zunächst dem bei Zimmertemperatur entsprechen, er ändert sich jedoch infolge der Erwärmung bei der Entladung in schwer kontrollierbarer Weise. Die erhaltenen Resultate scheinen darauf hinzuweisen, daß eine Änderung der Quecksilberdampfdichte im Entladungsrohr lediglich eine Intensitätsverschiebung innerhalb der gefundenen Parabeln bedingt, ohne jedoch Einfluß auf die bevorzugten Ionisationsstufen zu gewinnen.

Das Entladungsrohr (Fig. 1) ist zum Schutze gegen magnetische Einflüsse mit einem starken Eisenschutz umgeben, der sich an die eiserne, mit einem 1 mm Kanal versehene Kathode anschließt. Die Stirnfläche der Kathode ist zum Schutze gegen Zerstäubung mit einer Aluminiumkappe verkleidet, die in der Mitte eine feine Bohrung trägt und als Blende B_1 dient. Die Kathode bleibt ungekühlt, um ein Niederschlagen von

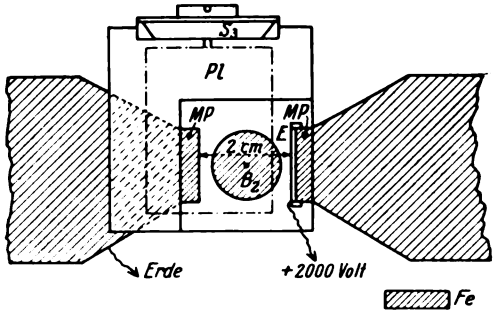


Fig. 2.

Quecksilbertröpfchen zu vermeiden, die sofort zu Feldverzerrungen und starker Intensitätsabnahme im Kanalstrahlpinsel führen. An die Kathode schließt sich ein Messingstutzen an, der mit Eisen ausgebuchst ist und ebenfalls eine Bohrung von 1 mm besitzt. In seiner Mitte ist ein Eisenschliff S_1 eingefügt, der zweierlei Anforderungen genügt. In geöffnetem Zustand verbindet er den Kanal mit einer Quarzdiffusionspumpe P_1, die den aus dem Entladungsrohr nachströmenden Wasserstoff abpumpt, daneben gestattet er eine Abschließung des Entladungsraumes gegen den Beobachtungsraum. Dadurch wird vermieden, daß bei Plattenwechsel feuchte Luft zu der Aluminiumblende B_1 dringen kann, was bei der Anwesenheit von Quecksilber zu Aluminiumhydroxydbildung und damit Zerstörung der Blende führt. Den Abschluß des Kanals bildet die Blende $B_2 \cdot B_1$ und B_2 haben einen Durchmesser von 0,2—0,6 mm — je nach der gewünschten Parabelfeinheit — und einen Abstand von 7 cm bei Anwendung des Zylinderrohres, einen solchen von 12 cm bei Anwendung des Kugelrohres (siehe auch Fig. 3). An die Kathode mit ihrer Verlängerung schließt sich ein Raum mit quadratischem Querschnitt an, der die ablenkenden Felder enthält (in der Aufsicht in Fig. 2). In die beiden Seitenwände dieses Raumes sind die Weicheisenpole MP von 3,5 cm Durchmesser und 2 cm Abstand eingelötet, deren

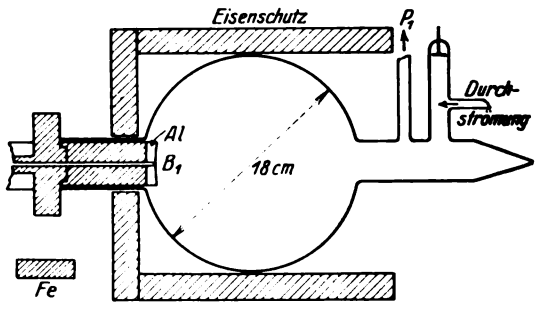


Fig. 3.

einer geerdet ist, während der andere eine isoliert aufgesetzte Messingplatte E trägt, die auf das gewünschte positive Potential gebracht werden kann. Die Weicheisenpole werden zwischen die Pole eines großen Elektromagneten gebracht, der auch die ganze Anordnung trägt. Die obere Platte des Feldraumes enthält einen durch Metallhahn S_2 verschließbaren Pumpstutzen, der zu einer dreistufigen Stahlpumpe P_2 führt. An dem

Digitized by Google

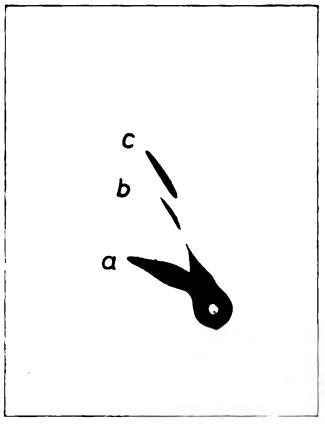


Fig. 4. $Hg + H_2$.

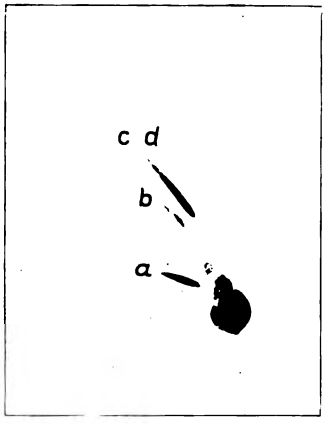


Fig. 5. $Hg + H_2$.

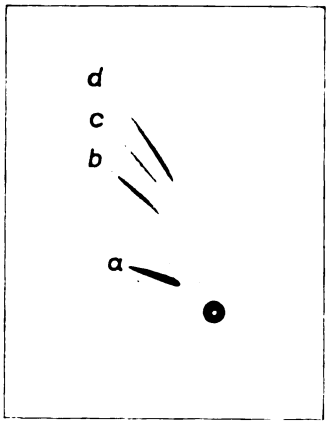
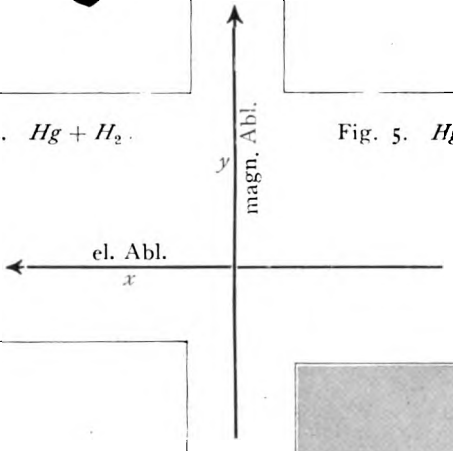


Fig. 6. $Hg + H_2$.



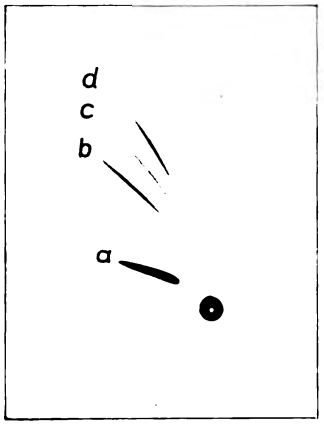


Fig. 7. $Hg + H_2$.

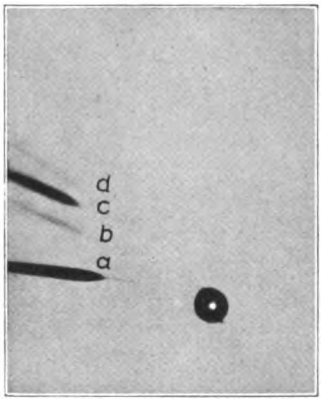


Fig. 8. $Hg + H_2$.

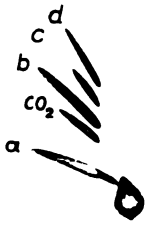


Fig. 9. $Hg + CO_2$.

Digitized by Google

Digitized by Google

Feldraum sitzt exzentrisch angebracht der eigentliche Beobachtungsraum, der hinten mit einer starken Glasplatte verschlossen ist. Exzentrisch wurde dieser Raum angesetzt, um möglichst die ganze Platte, die zur Aufnahme dienen sollte, für den positiven Quadranten nutzbar zu machen. Die Platten wurden mittels eines großen Metallschliffes S_3 in den Raum eingeführt und in den Strahl gedreht. Vor der hinteren Abschlußplatte sitzt noch ein Willemitschirm WS, der durch auftreffende Kanalstrahlen zu starker Fluoreszenz erregt wird und als Indikator für visuelle Beobachtung dient.

Als Hochspannungsquelle für das Entladungsrohr diente zumeist ein Induktor mit Glühkathodengleichrichtung, daneben eine vierzigplattige Influenzmaschine. Als Spannungsquelle für die ablenkenden elektrischen Felder wurde eine Batterie von 2000 Volt verwandt, für höhere Felder ein Hochspannungspotentiometer[1]), das an die vierzigplattige Influenzmaschine angeschlossen war. Der Druck im Beobachtungsraum war kleiner als $2 \cdot 10^{-4}$ mm. Der Strom im Entladungsrohr betrug 1—2 MA. Die Spannung variierte zwischen 15—35 KV.

Die beschriebene Apparatur, die nach umfangreichen Vorversuchen entwickelt wurde, besitzt neben vielen Vorzügen (u. a. beträchtliche Kanalstrahlintensität bei ausreichender Strahlfeinheit, ausgez. Vakuum) einen erheblichen Nachteil. Sie erfüllt nicht die Bedingungen, die in Abschn. I für die strenge Gültigkeit der abgeleiteten Beziehungen vorausgesetzt wurden, nämlich Homogenität der Felder und kleine Ablenkungswinkel. Da die Aufnahmeplatte den ablenkenden Feldern ziemlich nahe ist, müssen die Ablenkungswinkel groß gemacht werden, damit auf der Platte benachbarte Parabeln noch getrennt erscheinen; denn das Auflösungsvermögen der Parabelmethode nimmt mit wachsender magnetischer Ablenkung zu. Die relativ großen Ablenkungswinkel bedingen einen großen Polabstand für die ablenkenden Felder und damit eine entsprechende Inhomogenität. Die Abweichungen von der exakten Parabelform, die durch große Ablenkungswinkel einerseits und stark gestreutes Feld anderseits bedingt sind, haben entgegengesetzten Sinn. Es läßt sich daher eine magnetische Feldstärke ausfindig machen, bei der etwa für die Köpfe der Parabeln beide Fehler sich in erster Näherung aufheben. Dann können durch Vergleich der magnetischen Ablenkungen der Parabelköpfe wieder exakte Werte für $(e/m)_F^{1/2}$ gewonnen werden. Allerdings erfordert diese Art der Auswertung eine Eichung mit einem Kanalstrahl bekannter Zusammensetzung.

1) Wierl, Ann. d. Phys. **82**, 569, 1927.

III. Das Aufnahmeverfahren.

Die photographische Wirksamkeit der schweren Atome, insbesondere der *Hg*.-Atome, im Kanalstrahl ist gering und selbst bei Anwendung der für Kanalstrahlen sehr empfindlichen Paget halfe-tone Platte ziemlich unbefriedigend[1]). Anderseits ist die zerstörende Wirkung, die die schweren Atome auf die Plattenschicht ausüben, so beträchtlich, daß man bei geeigneter Ausnutzung dieses Umstandes für einen genügend intensiven Kanalstrahl zu einem brauchbaren Aufnahmeverfahren gelangen kann[2]). Man bringt zu diesem Zweck eine bereits mit hellem Lampenlicht vorbelichtete photomechanische Platte (auch Diapositivplatte) in den Kanalstrahl und läßt die Schicht durch die auftreffenden Teilchen zerstören bzw. so stark zusammenschlagen, daß der Entwickler an den getroffenen Stellen nur sehr schwer eindringen kann. Entwickelt man die Platte bei hellem Lampenlicht, was dabei nur vorteilhaft ist, so schwärzt sie sich rasch an allen Stellen, die den Kanalstrahlen nicht ausgesetzt waren, während die anderen fast völlig weiß bleiben. Mittels eines sehr starken Fixierbades löst man die weißen Stellen heraus und erhält die Parabelspuren als glasklare Stellen auf schwarzem Grunde. Die Belichtungszeiten für diese Aufnahmen variierten bei der angegebenen Stromstärke und Spannung am Entladungsrohr zwischen 1—4 Stunden.

Daneben mußten gewöhnliche photographische Schwärzungsaufnahmen gemacht werden, und zwar in solchen Fällen, in denen die Strahlintensität zu gering war, um nach dem Vorbelichtungsverfahren zu arbeiten.

Es scheint erwähnenswert, daß sich nicht alle photographischen Platten für Vakuumaufnahmen gleich gut eignen. Die Schicht der eingebrachten Platten bekommt beim Evakuieren sehr leicht Risse und Sprünge, auch werden ganze Teile der Schicht von der Glasplatte abgerissen. Neben Paget halfe-tone Platten haben sich in dieser Hinsicht Eisenberger Diapositivplatten am besten bewährt.

Außer diesen Aufnahmen auf photographische Platten wurden noch Aufnahmen auf gekühlte Metallplatten versucht, über die an anderer Stelle berichtet werden soll (Abschn. IV).

IV. Die Ergebnisse.

Von den mit der angegebenen Apparatur erhaltenen Aufnahmen sind einige charakteristische in Fig. 4—14 wiedergegeben. Fig. 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12 sind nach der Vorbelichtungsmethode

1) Aston, Proc. Cambridge Phil. Soc. **22**, 1915.
2) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **47**, 525, 1915.

Digitized by Google

hergestellt, die übrigen nach der normalen photographischen Schwärzungsmethode. Die Reproduktionen sind Kontaktabzüge der Originalplatten, sie geben jedoch die Feinheiten stellenweise nicht mit befriedigender Schärfe wieder. Die magnetische Feldstärke ist bei allen Aufnahmen so gewählt, daß die Wasserstoffparabeln weit nach oben abgelenkt sind und nicht mehr auf die Platte fallen können. Die Aufnahmen Fig. 4 und 5 wurden bei geringerer elektrischer Ablenkung gewonnen, als die übrigen, so daß die Parabeln steiler erscheinen. Für die Auswertung der Aufnahmen ist dies jedoch ohne Belang.

Die mit a bezeichnete Parabel entspricht solchen Quecksilberatomen, die einfach positiv geladen durch die ablenkenden Felder gegangen sind. Man erkennt ohne weiteres, daß neben der Parabel a in den Aufnahmen Fig. 5, 6, 7, 8, 9, 12 noch drei weitere Parabeln b, c, d vorhanden sind, die einem größeren $(e/m)_F$ entsprechen. Für die Teilchen aller vier Parabeln gilt $(e/m)_F = (e/m)_K$; denn die Parabelköpfe liegen auf einer Parallelen zur y-Achse. Eine exakte Ausmessung der Parabeln b, c, d im Verhältnis zur Parabel a zum Zwecke des Vergleichs der spezifischen Ladungen ist nicht möglich aus den im vorigen Abschnitt angegebenen Gründen. Denn die Stärke des ablenkenden magnetischen Feldes ist zunächst willkürlich gewählt. Wohl aber kann man eine Ausmessung vornehmen, um die relative Lage der vier Parabeln zueinander zu fixieren. Man bedient sich dabei am besten eines Komparators mit Kreuzschlitten. Die y-Achse des gedachten Koordinatensystems wird durch eine Parallele zur Verbindungslinie der Parabelköpfe durch die Mitte des unabgelenkten Fleckes gegeben. Damit ist auch die x-Achse bestimmt. Man hat an Hand dieser Ausmessungen die Möglichkeit festzustellen, ob sich die Parabeln b, c, d bei Änderungen der Entladungsbedingungen relativ zu a verschieben. (Aufn. Fig. 4—13 zylinderförmiges Entladungsrohr.)

Die Fig. 4—6 zeigen, wie sich das Intensitätsverhältnis der Parabeln b, c, d untereinander verändert mit zunehmender Gebrauchszeit eines Entladungsrohres. Die relative Lage der Parabeln b, c, d zu a bleibt vollständig erhalten, während die Parabel c, die in Fig. 4 und 5 sehr stark erscheint, in Fig. 6 weit hinter b und d zurückbleibt. Aufnahmen von der Art Fig. 4 und 5 wurden nur sehr selten erhalten. Die dort herrschende Intensitätsverteilung stellt augenscheinlich nur einen Übergangszustand dar, während die Verteilung in Fig. 6 immer wieder angetroffen wurde. Fig. 7 zeigt die einwandfreie Reproduzierbarkeit der stabilen Intensitätsverteilung mit einem Zylinderrohr ganz anderer Ausmaße.

Wie hier vorgreifend bemerkt werden muß, ergab eine exakte Ausmessung der Aufnahme Fig. 12 für die spezifischen Ladungen der Parabeln b, c, d im Verhältnis zu der spezifischen Ladung der Parabel a (Hg^+) die Werte $(e/m)_a \cdot 7{,}9$; $(e/m)_a \cdot 12$; $(e/m)_a \cdot 18{,}1$. Mithin kommen im wesentlichen für die Parabeln b, c, d folgende Deutungen in Betracht:

1. Die Ionen, die den Parabeln b, c und d zugehören, sind Hg.-Atome, die 8, 12 und 18 Elektronen verloren haben und die im Kathodenfall und in den ablenkenden Feldern gleich hoch geladen waren.

2. Den Parabeln b, c und d gehören einfach positiv geladene Ionen zu, deren Atom- oder Molekulargewicht $\frac{200}{7{,}9} = 25{,}3$; $\frac{200}{12} = 16{,}7$ und $\frac{200}{18{,}1} = 11$ ist. Die Parabel d könnte C^+-Atomen, c O^+-Atomen und b CO^+- oder C_2^+-Molekülen entsprechen. ($C = 12$; $O = 16$; $CO = 28$; $C_2 = 24$.)

Die photographische Wirksamkeit der Parabeln b, c, d ist ebenso, wie die der Parabel a sehr gering, anderseits ihre Wirkung auf die Plattenschicht beim Vorbelichtungsverfahren sehr kräftig. Die photographischen Schwärzungen, die von den Parabeln a, b, c, d erhalten werden, verschwinden sehr leicht wieder im Entwickler. Die angegebenen Erscheinungen deuten bereits darauf hin, daß die Deutung 1) — wenn sie auch zunächst sehr unwahrscheinlich ist — nicht völlig abwegig genannt werden kann. Bei Annahme der Deutung 2) ist die Übereinstimmung zwischen den aus der Messung gefolgerten Werten für die Atom- und Molekulargewichte der Kanalstrahlteilchen und den bekannten für CO,O und C keine allzugute. Anderseits ist — bei Annahme der Deutung 1) — die Forderung nach der ganzzahligen Änderung der Ladungswerte durch die Zahlen 7, 9; 12; 18,1 mit großer Annäherung erfüllt. Allerdings muß dabei vorausgesetzt werden, daß die Meßgenauigkeit eine genügend große ist. Für Deutung 1) ist noch folgender Umstand von Wichtigkeit. Setzt man einer Sauerstoffentladung etwas Quecksilberdampf zu, so tritt im Kanalstrahl neben O^+, O^- mit beträchtlicher Intensität auf[1]). Fig. 10 zeigt eine Aufnahme von Hg-Kanalstrahlen in Luft. Im positiven Quadranten erkennt man neben einer feinen O^{2+}-Parabel eine O^+-Parabel, die deutlich einen (durch Pfeil bezeichneten) Vorstoß zeigt, der solchen Teilchen entspricht, die im Kathodenfall zweifach geladen waren und auf ihrem Wege zu den ablenkenden Feldern ein Elektron wiedergewonnen haben. Im negativen Quadranten kann

1) Wien-Harms Handb., Kanalstr., S. 606.

Digitized by Google

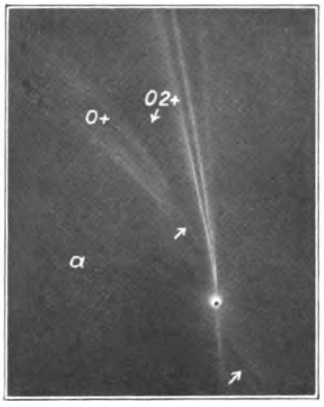


Fig. 10. *Hg* + Luftrest.

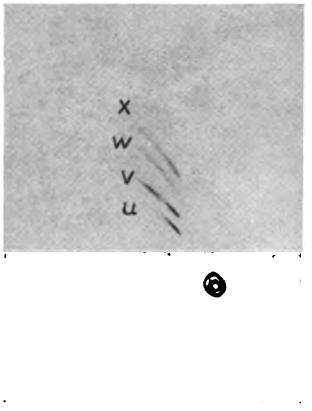


Fig. 11. CO_2.

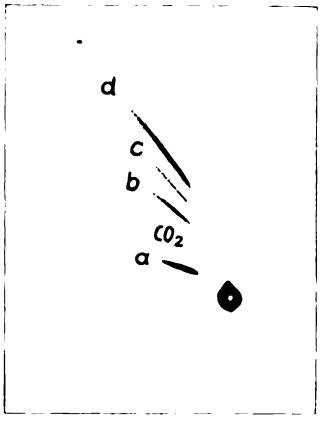


Fig. 12. $Hg + H_2$.

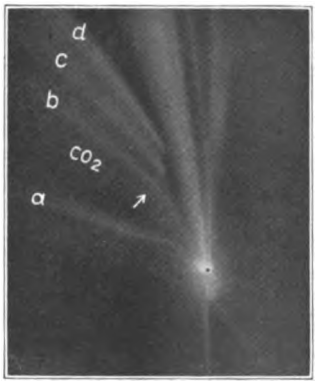


Fig. 13. $Hg + CO_2 + H_2$.

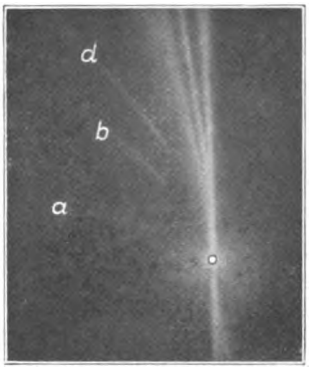


Fig. 14. $Hg + H_2$.

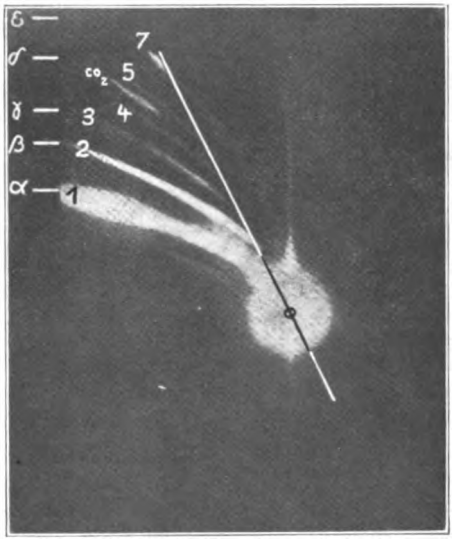


Fig. 15. (Thomson.)

Digitized by Google

Digitized by Google

man den Ansatz der O^--Parabel erkennen und (durch Pfeil bezeichnet) wiederum den Vorstoß. Das heißt, daß bei Anwesenheit von Quecksilber sogar O^{2-}-Teilchen in großer Zahl vorhanden sind. Die Parabel c wurde aber (ebensowenig wie die Parabeln a, b und d) niemals im negativen Quadranten gefunden, wie dies der Fall sein sollte, wenn die Parabel c O^+-Teilchen entsprechen würde.

Um festzustellen, ob die Parabeln b, c und d hochgeladenen Quecksilberatomen zugeschrieben werden dürfen oder nicht, wurden verschiedene Nachweismethoden versucht. Obwohl nach den erhaltenen Aufnahmen scheinbar keinerlei Umladungen zwischen Kathodenfall und Feld stattfinden, wird ihr Nachweis letzten Endes doch nur eine Intensitätsfrage sein; d. h. es ist unwahrscheinlich, daß alle Teilchen ohne Ladungsänderung den Kanal passieren, mag auch der Anteil der umgeladenen Teilchen im Kanalstrahl sehr gering sein. Wenn also einzelne Teilchen hoher positiver Ladung ihre Elektronen bis auf eines wiedergewinnen, dann muß die Parabel a einen Vorstoß über ihren normalen Kopf hinaus nach dem unabgelenkten Fleck zu zeigen. In Fig. 8 wurden die Parabelköpfe durch ein sehr hohes elektrisches Feld von ca. 3500 V/cm weit abgelenkt und man erkennt einen schwachen Vorstoß der Parabel a. Dasselbe erkennt man in Fig. 9 etwas deutlicher. Der Vorstoß zeigt hier ein deutliches Maximum bei einer elektrischen Ablenkung, die halb so groß ist als die des eigentlichen Parabelkopfes. Wir haben es hier mit solchen Quecksilberatomen zu tun, die im Kathodenfall zweifach positiv geladen waren, jedoch vor Durchquerung der ablenkenden Felder ein Elektron wieder aufgenommen haben. Die diesem Vorstoß entsprechende Hg^{2+}-Parabel wurde niemals beobachtet. Benutzt man, wie in dieser Aufnahme, Kohlensäure statt Wasserstoff als Trägergas für die Quecksilberkanalstrahlen, dann müssen sich den Parabeln b, c und d, sofern diese dem Quecksilberatom zugehören, solche Parabeln überlagern, die CO^+, O^+, und C^+ entsprechen. Dadurch muß eine Verschiebung der ursprünglichen Parabeln b, c und d gegen die Parabel a eintreten. Bei Ausmessung der Platte (Fig. 9, $Hg + CO_2$) ergibt sich dies in der Tat, und zwar erfolgt die Verschiebung von 25 gegen 28, von 16,6 gegen 16 und von 11,1 gegen 12. b und d verschieben sich also gleichsinnig nach unten, während c nach oben rückt. Um diese Verhältnisse gänzlich klar zu stellen, wurde nunmehr ein quecksilberfreies Entladungsrohr nur mit Wasserstoff betrieben und zunächst während des Reinigungsvorganges von Luftresten einige Aufnahmen gemacht. Die Aufnahmen zeigten zunächst eine gut erkennbare O-Parabel und sehr schwache Parabeln, die C, CO und CO_2 zukamen. Bei zunehmender Reinigung verschwanden diese Parabeln fast gänzlich und die dritte Aufnahme nach dem in Abschn. III beschriebenen Vorbelichtungsverfahren bürgte dafür, daß ihre Intensität im Vergleich zu den früher mit Quecksilber erhaltenen Parabeln verschwindend gering war. Nunmehr wurde statt des Wasserstoffes Kohlensäure in das Rohr eingelassen. Gleichzeitig mit den nun folgenden Kohlensäurenaufnahmen wurde die magnetische Feldstärke geändert, und zwar so lange, bis die Ordinaten der Köpfe der erhaltenen CO_2^+, CO^+, O^+, C^+-Parabeln richtige Werte für die spezifischen Ladungen der verglichenen Parabelspuren ergaben. Damit war die in Abschn. II geforderte Eichung durchgeführt. In diesem Falle darf man natürlich die Parabeln nur in der Verbindungslinie ihrer Köpfe miteinander vergleichen, alles andere führt zu falschen Ergebnissen. Eine der mit Kohlensäure erhaltenen Parabeln zeigt Fig. 11. Nach fünfstündiger Belichtung ergaben sich die Parabeln in ziemlicher Feinheit. Nachdem die Kohlensäure abgepumpt und die Kathode von niedergeschlagenem Kohlenstoff gereinigt war, wurde bei gleichen Feldbedingungen wieder eine Wasserstoff-Quecksilberaufnahme von nur eineinhalb Stunden Belichtungszeit gemacht. Diese Aufnahme zeigt Fig. 12. Man erkennt ohne weiteres, daß die Verhältnisse von Fig. 6 und 7 reproduziert sind. Vergleicht man Fig. 11 und 12 miteinander, so erkennt man sofort die Realität der unter Fig. 9 bereits konstatierten Parabelverschiebung zwischen Kohlensäure und Quecksilberkanalstrahlen. In Fig. 11 entspricht $u - CO_2^+$; $v - CO^+$; $w - O^+$; $x - C^+$. Die Parabel w liegt näher an x als an v. In Fig. 12 hat die bereits angegebene Verschiebung stattgefunden. Die Parabeln b und d liegen höher als v und x, hingegen liegt c tiefer als w. Die gegenläufige Verschiebung bewirkt, daß nunmehr die mittlere Parabel, die zuvor der obersten nahe lag, näher an die Parabel b heranrückt und dabei sogar die Mittellinie zwischen b und d nach b zu überschreitet.

Wenn nun die in Fig. 11 und 12 gezeigte Verschiebung und die angeschlossenen Betrachtungen in der Tat dafür sprechen sollen, daß die Parabeln b, c, d nicht mit CO^+, O^+ und C^+ identisch sind, so muß sich bei genügender Parabelfeinheit eine Trennung wenigstens einer dieser Hg-Parabeln von der zugehörigen Gasparabel (bzw. C-Parabel) zeigen lassen. Da man zu diesem Zweck noch stärker als bisher ausblenden muß, wird die Vorbelichtungsmethode unbrauchbar und man muß mit der einfachen photographischen Methode auszukommen versuchen. Eine so gewonnene Aufnahme zeigt

Digitized by Google

Fig. 13. Einem Quecksilberkanalstrahl in Wasserstoff wurden geringe Mengen Kohlensäure zugefügt. Man darf nur geringe Mengen Kohlensäure benutzen, damit die Schwärzungen der relativ leichten Atome und Moleküle ebenso gering bleiben, wie die mit den schweren Quecksilberatomen erreichbaren. Man erkennt die einfach geladenen *Hg*-Parabel a, die durch *O* und *C* verbreiterten Parabeln c und d und die Parabel b, ferner unterhalb der letzteren (durch Pfeil bezeichnet) die getrennte, wenn auch sehr feine *CO*-Parabel. (Im Original deutlicher.) Damit scheint bewiesen, daß die Parabel b nicht mit *CO* identisch sein kann, daneben auch die Vermutung weiterhin gestützt, daß c und d nicht mit *O* und *C* zusammenfallen. Es muß jedoch bemerkt werden, daß alle Schwärzungsaufnahmen wegen ihrer geringen Kontraste nur mittels eines aufgelegten Maßstabes und nicht mittels des Kreuzschlitten-Komparator ausgemessen werden konnten.

Versuche, die zum direkten Nachweis des Quecksilbers in den Parabeln unternommen wurden, müssen als gescheitert bezeichnet werden. Eine mit flüssiger Luft gekühlte polierte Aluminiumplatte, die in den Strahl gestellt wurde, zeigte Spuren der Parabeln und des unabgelenkten Fleckes. Jedoch wurden darauf keine reaktionsfähigen Mengen Quecksilber angereichert, denn die Platte ergab in feuchte Luft gebracht an keiner der getroffenen Stellen Bildung von Aluminiumhydroxyd, obwohl diese Reaktion schon bei Anwesenheit ziemlich geringer Mengen Quecksilber einzutreten pflegt. Ein zweites empfindliches Reagens auf Quecksilber ist Joddampf. Das entstehende Jodquecksilber ist von charakteristischer roter Farbe. Eine unbelichtete ausfixierte photographische Platte wurde in den Strahl gebracht in der Hoffnung, daß auf der Gelatineschicht merkbare Quecksilbermengen festgehalten würden. In Joddampf gebracht, trat auf der Platte an keiner der getroffenen Stellen — weder im unabgelenkten Fleck, noch in einer der Parabeln — eine Rotfärbung durch Bildung von Jodquecksilber ein. Die Parabeln waren jedoch immer als ein metallisch glänzender brauner Streifen sichtbar. Nach Weyssenhoff[1]) werden auf einer mit flüssiger Luft gekühlten Goldplatte alle Atome eines auftreffenden Quecksilberdampfstrahles festgehalten. Es zeigte sich, daß für den Quecksilberkanalstrahl etwas Analoges nicht zutrifft. Eine mit Quecksilberkanalstrahlen beschossene, mit flüssiger Luft gekühlte Goldplatte ergab in Joddampf gebracht an den getroffenen Stellen ebensowenig eine Rotfärbung, wie die Gelatineplatte. Wahrscheinlich ist die zerstäubende Wirkung der raschen Kanalstrahlteilchen so groß, daß trotz der starken Kühlung keine ausreichenden Niederschläge von metallischem Quecksilber gewonnen werden können.

Die Untersuchung mittels der Goldplatte ergab jedoch ein anderes wichtiges Resultat. Sie wurde mit Kohlensäure als Trägergas gemacht. Die CO_2-Parabel erschien beinahe ebenso intensiv, wie die Parabeln a, b, c, d als glänzender Streifen auf der Goldplatte. Jede der Parabeln b, c, d zeigte sich in den langauslaufenden Enden deutlich in je zwei aufgespalten, eine Erscheinung, die man als Trennung von Hg^{8+} gegen CO^{+}; Hg^{12+} gegen O^{+} und Hg^{18+} gegen C^{+} deuten kann, sofern man berücksichtigt, daß im Entladungsrohr nur Kohlensäure und Quecksilber vorhanden war. Nahm man die Platte aus dem Vakuum heraus und ließ sie sich langsam erwärmen, so verschwanden zunächst die CO_2-Parabel und daraufhin die Aufspaltungen der Parabeln b, c und d. Die Parabeln a, b, c und d zeigten ein genau gleiches Aussehen, ergaben jedoch wie bereits bemerkt, in Joddampf keinerlei Reaktion. Nach kurzer Zeit verschwanden auch die Parabeln b, c, d etwa in der Reihenfolge ihrer Intensität. b war am längsten wahrnehmbar. Auch die Parabel a diffundierte langsam in die Goldplatte hinein.

Da die Möglichkeit bestand, daß das Auftreten der Parabeln b, c, d von der Form des Entladungsrohres abhing, wurde statt des zylindrischen Entladungsrohres ein kugelförmiges angesetzt. In Fig. 3 ist die Anordnung zu erkennen. Die Kathode wurde mittels eines zylindrischen Eisenstückes mit 3 mm Bohrung verlängert und die Blende B_1 — diesmal als Hohlkathode mit 18 cm Kr. Radius ausgebildet — wieder davor angebracht. Außerdem mußte ein besonders großer Eisenschutz Verwendung finden. Da die Kanalstrahl-Intensität aus einem kugelförmigen Entladungsrohr viel geringer gefunden wurde als die aus einem zylinderförmigen, konnte die Vorbelichtungsmethode zur Aufnahme der Parabeln keine Anwendung finden. Die Aufnahmen wurden mit der normalen photographischen Schwärzungsmethode gemacht. Eine Aufnahme, die die Verhältnisse einigermaßen erkennen läßt, ist in Fig. 14 wiedergegeben. Man erkennt, daß zwischen Kugelrohr und Zylinderrohr kein wesentlicher Unterschied bestehen kann, da die Parabeln a, b, d unverändert wiederkehren und die Parabel c wohl nur infolge ihrer geringeren Intensität nicht wahrnehmbar ist.

Auch eine Abhängigkeit der Parabeln a, b, c, d von der Größe des Entladungspotentials, bzw. des Wasserstoffdruckes im Entladungsrohr konnte nicht konstatiert werden. Die Aufnahme Fig. 12 ist mit einer magnetischen Feldstärke ge-

1) Weyssenhoff, Ann. d. Phys. **58**, 505, 1919.

Digitized by Google

macht, bei der die Ordinaten der Parabelköpfe — mit CO_2 geeicht — wieder richtige Werte für das Verhältnis der spez. Ladungen der Parabeln untereinander zu finden gestatten. Die Ausmessung der Platte wurde nach der bereits angegebenen Methode mit dem Kreuzschlittenkomparator durchgeführt. Es wurden zwei Meßreihen für das Ordinatenverhältnis $y_a : y_b : y_c : y_d$ aufgenommen. Jeder Wert von y wurde aus drei verschiedenen Einstellwerten des Komparators gemittelt. Es ergaben sich die Verhältniszahlen:

a	b	c	d
$(e/m)_a$	$7{,}9\,(e/m)_a$	$12\,(e/m)_a$	$18{,}1\,(e/m)_a$
$(e/m)_a$	$7{,}8\,(e/m)_a$	$11{,}9\,(e/m)_a$	$18{,}2\,(e/m)_a$

Die Genauigkeit der Messung ist im wesentlichen abhängig von der Sicherheit, mit der man die Mitte des unabgelenkten Fleckes und die Verbindungslinie der Parabelköpfe bestimmen kann. Jedenfalls dürfte der Fehler, der daraus für die angegebenen Werte erwachsen kann, kleiner als 2 Proz. sein.

V. Diskussion der Ergebnisse.

Die vorliegenden Ergebnisse scheinen dafür zu sprechen, daß die Ansicht J. J. Thomson über die Art der Ionisierbarkeit des *Hg*-Atoms zu Recht besteht, daß nämlich die Lostrennung der Elektronen nicht Elektron nach Elektron, sondern in gewissen Stufen erfolgt. Bei der Aufnahme von J. J. Thomson (Fig. 14) zeigt der Vorstoß der siebenfach geladenen Teilchen entsprechenden Parabel deutlich, daß diese siebenfach positive Ladung aus einer achtfachen im Kathodenfall durch Aufnahme eines Elektrons vor Durchquerung der Felder entstanden sein muß; denn die elektrische Ablenkung, die das Intensitätsmaximum dieser Parabel 7 erleidet, ist nur $^7/_8$ des Betrages, den die einfach geladene und beschleunigte CO_2-Parabel erfahren hat. Verbindet man (wie in Fig. 15 geschehen) das Maximum von Parabel 7 mit dem Nullpunkt, so liegen auf dieser Geraden alle *Hg*-Teilchen, die den Kathodenfall achtfach geladen durchlaufen haben, ganz gleich, welche Ladung sie im Feld gehabt haben mögen. Daraus schließt Thomson, daß die den Parabeln 2—7 zugehörigen Teilchen alle achtfach vor der Kathode geladen waren und nur durch Umladung zwischen Kathode und Feld Ladungen von 2—7 erlangen konnten. Auch die Hg^+-Parabel stößt bis in den unabgelenkten Fleck vor, also werden auch hier Teilchen mit achtfacher Beschleunigung zu vermuten sein, die alle verlorenen Elektronen bis auf eins wieder erhalten haben. Außerdem zeigt die Parabel 1 senkrecht unter dem Kopf der CO_2-Parabel eine weitere Verdickung, die solchen Teilchen entspricht, die einfach geladen durch Kathodenfall und Feld gegangen sind. Man hat also nach der Deutung Thomsons im Kathodenfall nur einfach und achtfach geladene Quecksilberatome. Wenn man die Parabel 7l näher betrachtet, so erkennt man, daß sie noch weit über die gezogene Gerade hinweg nach dem Nullpunkt zu vorstößt. Das kann nichts anderes bedeuten, als daß noch weitere Teilchen vorhanden sein müssen, deren Ladung im Kathodenfall größer als 8 war. Mißt man den Vorstoß aus, so ergibt sich das bemerkenswerte Resultat, daß die maximale Ladung der Teilchen im Kathodenfall etwa $2 \cdot 8 = 16$ beträgt.

Für die Deutung der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse bedeutet dieser Befund eine wesentliche Stütze. Obwohl niemals exakt nachgewiesen werden konnte, daß die Parabeln b, c und d dem Quecksilberatom zugehören, erscheint es nunmehr nicht mehr ungerechtfertigt, diese Parabeln acht-, zwölf- und achtzehnfach positiv geladenen *Hg*-Ionen zuzuschreiben. Nach dem Stonerschen Schema[1]) würden sich als bevorzugte Ionisationsstufen des Quecksilberatoms die Ladungszahlen 2, 8, 12, 16, 18 und 20 ergeben. Die gefundenen Parabeln a, b, c, d entsprechen den Ladungszahlen 1 (2), 8, 12, 18. Die Ladungszahl 2 wurde in Klammer gesetzt, um anzudeuten, daß sie nur als Vorstoß der Parabel a und nicht als selbständige Parabel gefunden wurde. Bemerkenswert ist ferner noch, daß die bei Thomson vorhandenen Umladeparabeln (2—7 fache Ionisation) hier gänzlich fehlen, vielleicht wegen der völlig anderen Vakuumverhältnisse. Es darf aber hervorgehoben werden, daß zwischen den Thomsonschen Untersuchungen und den vorliegenden eine recht gute Übereinstimmung besteht. Auch die Ergebnisse Astons stehen mit denen dieser Arbeit in keinem Widerspruch.

VI. Zusammenfassung.

Unter Anwendung der gleichzeitigen magnetischen und elektrischen Ablenkung (Parabelmethode) auf einen Quecksilberkanalstrahl wurden die Ionisationsstufen des Quecksilberatoms untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß bei einer Wasserstoffentladung, der geringe Mengen *Hg*-Dampf zugesetzt waren, außer den Wasserstoffparabeln und der Hg^+-Parabel a noch andere Parabeln b, c, d auftraten, die als Parabelspuren mehrfach geladener Quecksilberatome gedeutet werden konnten. Es galt zu erweisen, daß die größeren spez. Ladungen der Parabeln b, c, d $(e/m)_b = 7{,}9\,(e/m)_a$; $(e/m)_c = 12\,(e/m)_a$; $(e/m)_d = (e/m)_a \cdot 18{,}1$ sich besser erklären lassen durch

1) Stoner, Phil. Mag., Oktober 1924.

Digitized by Google

Annahme mehrfacher Ladungen als durch Annahme einer geringeren Teilchenmasse. Daß die Faktoren 7,9; 12; 18,1 ganzzahlig oder nahezu ganzzahlig gefunden wurden, sprach — nach den Ausführungen des Abschnitts I — für die Annahme mehrfacher Ladungen bei gleicher Teilchenmasse. An Hand einer Anzahl von Untersuchungen wurde gezeigt, daß dieser Deutung in der Tat ein gewisser Grad von Wahrscheinlichkeit zugesprochen werden kann. Ein direkter chemischer Nachweis des Quecksilbers in den Parabeln a, b, c, d konnte nicht durchgeführt werden, da die starke Zerstäubungswirkung der Kanalstrahlen eine Anreicherung reaktionsfähiger Mengen verhinderte. Eine Überprüfung der Thomsonschen Aufnahme (Fig. 15) zeigte, daß auf Ionisationsgrade bis etwa Hg^{16+} aus einem Vorstoß der Parabel 7 geschlossen werden kann. Ein Vergleich der den Parabeln b, c, d zugehörenden Ladungszahlen (Hg^{8+} Hg^{12+} Hg^{18+}) mit den im Stonerschen Schema geforderten ergab eine gute zahlenmäßige Übereinstimmung.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stets förderndes Wohlwollen bin ich meinem verstorbenen Lehrer, Herrn Geheimen Rat Professor Dr. W. Wien zu großem Dank verpflichtet. Herrn Professor Dr. E. Rüchardt, unter dessen Leitung die Arbeit zu Ende geführt wurde, danke ich an dieser Stelle für seine Bemühungen auf das herzlichste. Auch Herrn Dr. F. Kirchner bin ich für manche wertvolle Anregung zu Dank verpflichtet.

(Eingegangen 10. August 1929.)

Dispersion der elektrolytischen Leitfähigkeit.

Von B. Brendel, O. Mittelstaedt u. H. Sack.

In einer vorläufigen Mitteilung hat der eine von uns[1]) eine Methode beschrieben, um die Leitfähigkeit eines Elektrolyten bei Hochfrequenz zu bestimmen. Mit der noch sehr unvollkommenen Apparatur gelang es, die von Debye und Falkenhagen[2]) vorausgesagte Erhöhung der Leitfähigkeit in der richtigen Größenordnung festzustellen. Diese Apparatur wurde soweit geändert und verbessert, daß sie relative Messungen der Hochfrequenzleitfähigkeit auf $\pm$ 1,5 ‰ im Bereich von 10—30 m Wellenlänge erlaubt. Im folgenden soll die neue Apparatur kurz beschrieben und die Messungen an $MgSO_4$ mitgeteilt werden.

Für die Eigenwelle des Resonanzkreises (Fig. 3) sind nicht nur die Größen L, C_1 und C_2, sondern auch die Verbindungen (verteilte Impedanz) wesentlich. Aus diesem Grunde müssen

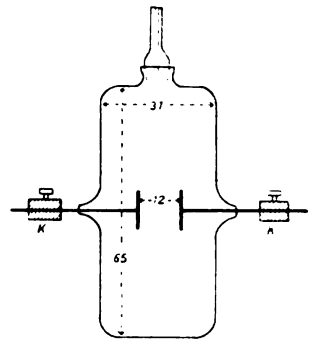


Fig. 1.

L, C_1 und C_2 einzeln möglichst konstant gehalten werden. Es zeigte sich ferner, daß die Verwendung zweier Elektrolytzellen, die miteinander verglichen werden, besonders bei kürzeren Wellen zu großen Schwierigkeiten führte. Bei diesen hohen Frequenzen sind die dielektrischen Verluste im Glas sehr groß. Auch ändert sich der Verlust mit dem Abstande der Platten und der Frequenz. Es war deshalb angezeigt, nur eine Zelle mit fest eingeschmolzenen Platten zu be-

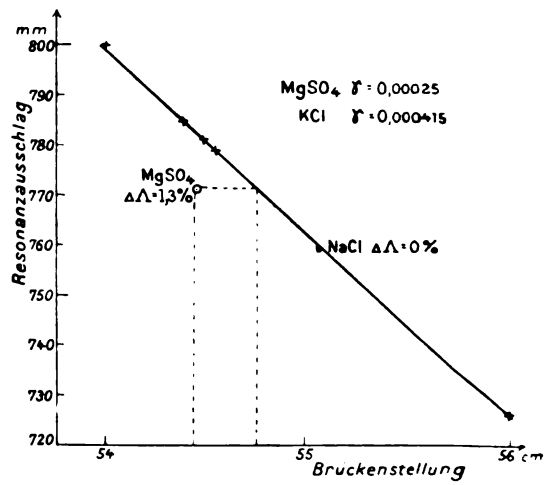


Fig. 2.

nutzen. Die Form der Zelle ist aus Fig. 1 zu ersehen (Masse in mm). Die eingeschliffene Kapillare dient dazu, eine gut definierte Füllhöhe zu haben. Bei der Messung wird die Zelle nacheinander mit mehreren KCl-Lösungen, nicht sehr voneinander abweichender Konzentrationen, gefüllt und der dazugehörige Resonanzausschlag

1) H. Sack, Physik. Zeitschr. **29**, 627, 1928.
2) P. Debye und H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 401, 1928.

Digitized by Google

gemessen. Die Dielektrizitätskonstante, d. h. die Kapazität der Zelle, bleibt bei derartig geringen Konzentrationsänderungen, wie auch beim Übergang zu der $MgSO_4$-Lösung innerhalb des Fehlers konstant. Gleichzeitig wird die Leitfähigkeit in einer Wheatstoneschen Brücke mit etwa 1000 Hertz auf $\pm$ 2 ‰ bestimmt. Auf diese Art

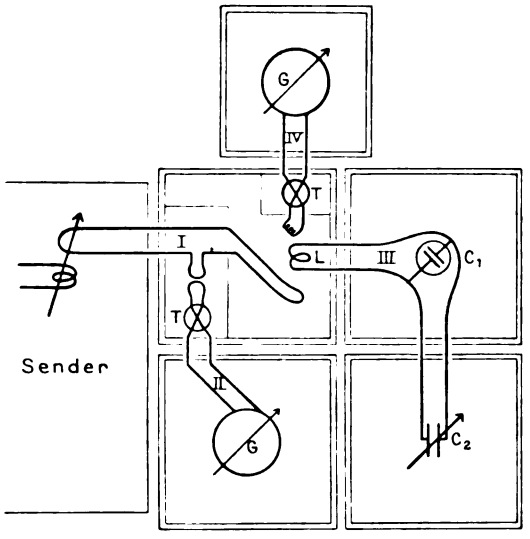


Fig. 3.

erhält man eine „Eichkurve" für den Resonanzausschlag als Funktion der Niederfrequenzleitfähigkeit. In Fig. 2 ist eine solche Kurve eingezeichnet. (Als Abszisse ist die Stellung der Wheatstoneschen Brücke, als Ordinate der Galvanometerausschlag eingetragen.) Dann füllt man die Zelle mit einer anderen Lösung, z. B. $MgSO_4$, deren Konzentration so gewählt ist, daß die Leitfähigkeit in das Gebiet der gemessenen KCl-Lösungen hineinfällt und mißt wieder Resonanzausschlag und Niederfrequenzleitfähigkeit. Diese Messung ist mit ⊙ in der Fig. 2 eingetragen. Der Punkt liegt nicht auf der Eichkurve, d. h., die KCl-Lösung, die bei Niederfrequenz die gleiche Leitfähigkeit hat wie die $MgSO_4$-Lösung, gibt einen anderen Resonanzausschlag. Das bedeutet, daß die Hochfrequenzleitfähigkeiten verschieden sind. Hierdurch ist es möglich, die relative Änderung der Leitfähigkeit $\Delta\Lambda$ zwischen KCl und $MgSO_4$ zu bestimmen. Die Auswertung der prozentualen relativen Änderung geschieht so, daß man die Niederfrequenzleitfähigkeit der KCl-Lösung aus der Figur entnimmt, deren Resonanzausschlag gleich ist dem des $MgSO_4$. Außerdem ist in der Figur mit ○ eine Messung an $NaCl$ eingetragen. Der Punkt liegt auf der Kurve; die Hochfrequenzleitfähigkeit des $NaCl$ weicht also nicht von der des KCl ab, was mit der Theorie in Übereinstimmung steht.

Die Apparatur selber ist in Fig. 3 schematisch gezeichnet. Der Sender ist ein Holbornsender mit Telefunken R. V. 218-Röhren. Mittels einer variabeln Kopplung wird die Energie auf einen unabgestimmten Zwischenkreis (1) geleitet, dessen Stromaufnahme in einem aperiodischen „Energie-Kontroll-Kreis" (II) gemessen wird. Mit dem Zwischenkreis ist der eigentliche Meßresonanzkreis (III) gekoppelt. Der Energie-Kontrollkreis (II) besteht aus einer Drahtschleife und Thermokreuz mit Spiegelgalvanometer. Der Resonanzkreis ist im Prinzip derselbe wie in der alten Apparatur: Spule, Drehkondensator und Meßzelle parallel geschaltet. Der Resonanzausschlag wird gemessen in einem aperiodischen Kreis (IV) mit Thermokreuz (empfindlichstes von Siemens und Halske, 8 m V bei 10 m A) und Spiegelgalvanometer (Empfindlichkeit 10^{-8} Amp.), das für große Ströme (geringe Leitfähigkeit) noch geshuntet wird. Um eine direkte Einwirkung des Zwischenkreises auf den Meßkreis (IV) auf ein Minimum herabzusetzen, sind die beiden Kopplungsspulen unter einem Winkel von 90 Grad angebracht. Die Energie des Zwischenkreises wird ständig kontrolliert und mittels der variabeln Kopplung konstant gehalten. Die einzelnen Teile der Apparatur sind, wie dies aus der Figur ersichtlich ist, voneinander durch doppeltgepanzerte Kästen geschützt. Eine Einwirkung aufeinander oder von außen her ist so vollkommen vermieden. Die Genauigkeit der Ablesung ist so, daß die Resonanzausschläge auf $^1/_2$ ‰ gemessen werden können. Die Temperatur wird konstant gehalten, indem sämtliche Lösungen in einem Thermostaten auf eine bestimmte Temperatur gebracht und dann rasch umgefüllt und gemessen

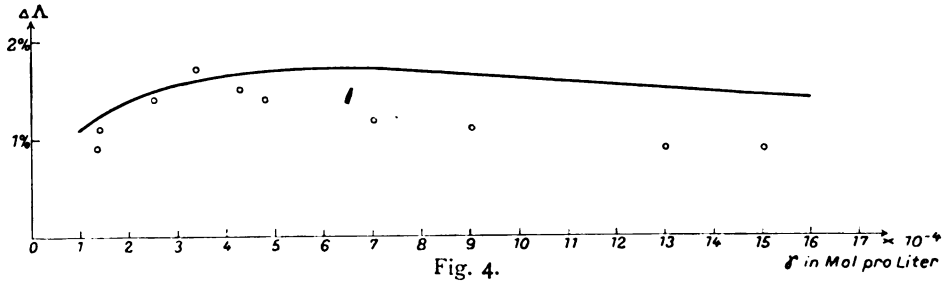


Fig. 4.

Digitized by Google

werden. Da die Temperatur des Zimmers nur wenig von der des Thermostaten abweicht, bleibt die Temperatur der Lösung lange Zeit auch in der Zelle konstant. Eine Probe hat ergeben, daß sich die Leitfähigkeit während einer halben Stunde nicht änderte, also änderte sich auch die Temperatur nicht. Das Leitfähigkeitswasser wurde selbst in Quarz destilliert (Leitfähigkeit $1{,}5 \times 10^{-6}$) und jede Lösung immer frisch hergestellt. Zur Kontrolle der Ergebnisse wurde die Kopplung verschiedentlich geändert, wobei sich keine Änderungen der Werte ergaben.

In Fig. 4 sind nun die Meßresultate an $MgSO_4$ dargestellt. Die Abszisse gibt die Konzentration in Mol pro Liter, die Ordinate, die prozentuale Abweichung verglichen mit KCl. Jeder Punkt ist der Mittelwert aus einer größeren Zahl von Beobachtungen an verschiedenen Lösungen und zu verschiedenen Zeiten. Bei den ungünstigsten Meßreihen ist der mittlere Fehler der Einzelmessung $\pm$ 0,25 Proz., der des Resultates $\pm$ 0,15 Proz. Zum Vergleich ist in der gleichen Figur die theoretisch[1]) errechnete Kurve eingetragen, wobei aber nicht vergessen werden möge, daß die Anwendung der Theorie auf die höheren Konzentrationen fraglich erscheint. Wir sehen von einer eingehenden Diskussion der Resultate vorläufig ab, bis die Messungen an anderen Substanzen und bei anderen Wellenlängen, die zur Zeit in Arbeit sind, abgeschlossen sind. Die Messungen wurden bei einer Wellenlänge von 16 m und einer Temperatur von 25 Grad vorgenommen. In den 2 Tabellen sind die experimentell bestimmten und die theoretischen Werte angegeben.

Theoretische Werte		Experimentelle Werte	
γ	$\Delta\Lambda$	γ	$\Delta\Lambda$
0,0001	1,13	0,00013	0,9
0,0002	1,40	0,000135	1,1
0,0003	1,54	0,00025	1,4
0,0004	1,63	0,000335	1,7
0,0005	1,66	0,000425	1,5
0,0007	1,74	0,000475	1,4
0,0009	1,66	0,0007	1,2
0,0012	1,57	0,0009	1,1
0,0016	1,43	0,0013	0,8
0,0020	1,28	0,0015	0,8

Zum Schlusse möchten wir noch Herrn Prof. Debye für sein stets förderndes Interesse, das er unserer Arbeit entgegenbrachte, herzlichst danken.

1) Unter Benutzung der Zahlen von Debye u. Falkenhagen, l. c. S. 421.

Leipzig, Phys. Inst. der Univ., Aug. 1929.

(Eingegangen 22. August 1929.)

Der Einfluß von Oberflächenschichten auf die Glühelektronenemission der Metalle.

Von C. Zwikker.

Die in der Richardsonschen Formel für den Sättigungsstrom i der Glühelektronenemission:

$$i = AT^2 e^{-\frac{b}{T}} \qquad (1)$$

(T = absolute Temperatur) auftretenden Konstanten A und b hängen, wie bekannt, weitgehend ab von dem Zustand der Oberfläche des Metalles, und zwar hat sich ergeben, daß bei Anlagerung einer Schicht, die aus elektronegativen Atomen besteht, A und b beide größer werden;

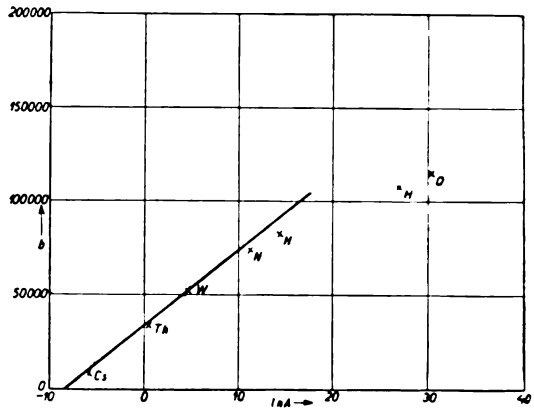


Fig. 1. Zusammenhang zwischen den in der Richardsonschen Formel auftretenden Konstanten A und b für Wolfram, bedeckt mit verschiedenen Oberflächenschichten. Die bei den × stehenden Buchstaben deuten die bedeckende Substanz an.

bei Anlagerung von elektropositiven Atomen werden beide kleiner. Richardson hat darauf hingewiesen[1]), daß innerhalb der Meßfehlergrenzen ein linearer Zusammenhang besteht zwischen $\ln A$ und b:

$$b = c \ln A + d, \qquad (2)$$

wo c und d Konstanten sind. Für Wolfram und Platin als Untergrund ist diese Regel dargestellt in den Figuren 1 und 2.

Diesen beiden Beispielen habe ich noch zwei andere hinzufügen können, nämlich mit Zirkon und Hafnium als Untergrund. Bei der Messung der Glühelektronenemission an frischen Zirkon- oder Hafniumdrähten findet man für A eine Zahl, die weit größer ist als die von Dushman und anderen angegebene universale Konstante $A_0 = 60{,}2$ Amp/sec^2 grad^2 [2]). Nach längerer Brenndauer dieser Drähte nimmt die Emission in dem für die Messungen geeigneten Temperaturbereich allmählich zu. Dies spricht sich in einer allmählichen Herabsetzung der Austrittsarbeit, also der

1) Proc. Roy. Soc. A **91**, 524, 1915.
2) Zwikker, Proc. Amsterdam **24**, 792, 1926.

Digitized by Google

Konstanten b aus, welche aber mit einer gleichzeitigen Herabsetzung der Konstanten A verknüpft ist. Der Alterungsprozeß kann fortgesetzt werden, bis b und A einen konstanten Wert erreicht haben, der durch weiteres Altern der

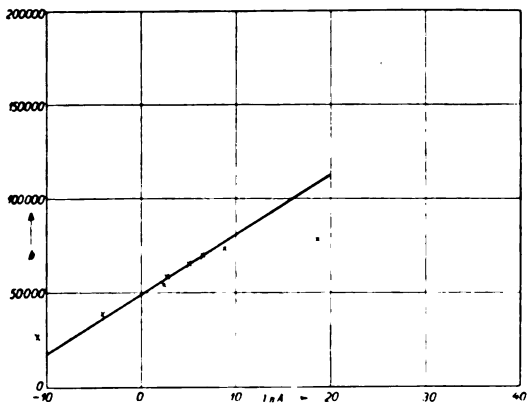


Fig. 2. Zusammenhang zwischen A und b für Platindrähte von verschiedener Gasbeladung.

Drähte nicht mehr zu ändern ist. Die in verschiedenen Stadien dieses Alterungsprozesses von mir bestimmten Werte der Konstanten A und b sind in ihrem gegenseitigen Zusammenhang die folgenden:

Zirkon:		Hafnium:	
A	b	A_1	b
37 200	60 600	55 000	59 500
9 500	58 000	6 600	56 900
3 000	52 300	1 000	50 300
330	47 900	70	43 900
		14,5	41 000

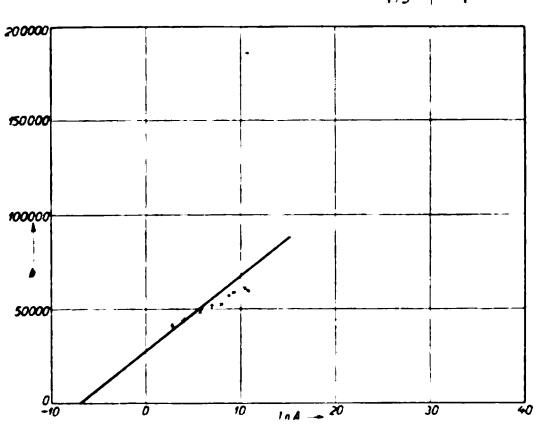


Fig. 3. Zusammenhang zwischen A und b für Zirkon- und Hafniumdrähte mit verschiedener Oxydbedeckung + Hf. × Zr.

In der Figur 3 sind diese beiden Meßreihen graphisch wiedergegeben. Wiederum ergibt sich das Bestehen der linearen Relation:

$$b = c \ln A + d.$$

Aus chemischen Gründen sind wir veranlaßt, eine oberflächliche Beladung des Zirkons und Hafniums mit elektronegativen Gasatomen, hauptsächlich Sauerstoff und Stickstoff anzunehmen. Das Verhalten des Zirkons und des Hafniums bei längerem Glühen, das ganz dem Verhalten des Platins ähnlich ist, führt wohl zu der Hypothese, daß die Änderung der Konstanten A und b einer allmählichen Entgasung der Oberfläche zu verdanken ist.

Was nun auffällt bei der Betrachtung dieser vier Fälle ist die Tatsache, daß die Neigung zu den Koordinatenachsen bei den vier geraden Linien der Figuren 1 bis 3 ungefähr dieselbe ist, und zwar von der Ordnung $c = 3000^0 K$, d. h. von der Ordnung der absoluten Temperatur, bei der Glühelektronenemissionsmessungen an dem reinen Draht ausgeführt sind. Im folgenden wird gezeigt, daß wir dieses Ergebnis aus theoretischen Gründen zu erwarten haben. Wenn wir mit T_0 die mittlere Temperatur andeuten, bei der die Messungen an dem reinen Material ausgeführt wurden, so ergibt sich die Beziehung zwischen A und b zu:

$$b = 2 T_0 \ln A + d.$$

Wenn wir weiter das b des reinen Materials mit b_0 andeuten und beachten, daß für das reine Material A innerhalb der Meßgenauigkeit der universalen Dushmanschen Konstante A_0 gleich ist, ist bei Anwesenheit einer Oberflächenschicht:

$$b = b_0 + 2 T_0 \ln \frac{A}{A_0}. \qquad (3)$$

Schottky[1]) deutet das Auftreten eines Wertes von A, größer oder kleiner als die Konstante A_0 als vorgetäuscht durch eine Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit φ^*. Setzen wir in erster Näherung

$$\frac{e}{k} \varphi^* = b^* = b + \beta T, \qquad (4)$$

dann wird der Sättigungsstrom gegeben durch:

$$i = A_0 T^2 e^{-\frac{b+\beta T}{T}} = A_0 e^{-\beta} T^2 e^{-\frac{b}{T}},$$

also ist

$$A = A_0 e^{-\beta} \qquad (5)$$

kleiner oder größer als A_0, je nachdem β positiv oder negativ ist.

Nach Schottky bilden die Oberflächenschichten eine Dipolschicht, die die Austrittsarbeit herabsetzt oder erhöht, je nachdem die negative Ladung dieser Dipolschicht nach außen oder nach innen gekehrt ist, und zwar um einen Betrag, der proportional dem Dipolmoment pro cm² Oberfläche ist. Die Temperaturabhängigkeit dieses Dipolmomentes veranlaßt das Auftreten eines von Null abweichenden Wertes des β und

1) Wien und Harms, Handbuch der Experimentalphysik, XIII, 2, p. 160.

Digitized by Google

daher eines abnormalen Wertes der Konstante A. Welcher Art diese Temperaturabhängigkeit ist, darüber läßt Schottky sich nicht aus.

Für diese Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes können wir aber Überlegungen anstellen, die vollkommen denen ähnlich sind, die der Langevinschen Theorie des Paramagnetismus zugrunde liegen und die zum Resultat führen, daß die paramagnetische Suszeptibilität der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist. Die Übertragung dieses Resultats auf unser Problem besagt dann, daß das Dipolmoment der Oberflächenschicht und also auch das von der Anwesenheit der Oberflächenschicht hervorgerufene $\Delta\varphi$ umgekehrt proportional ist der absoluten Temperatur:

$$\Delta\varphi = \frac{k}{T}.$$

Dies hat zur Folge, daß:

$$\varphi^* = \varphi_0 + \frac{k}{T},$$

wo φ_0 die Austrittsarbeit ist für das reine Metall und

$$b^* = b_0 + \frac{\gamma}{T}. \qquad (6)$$

Entwicklung dieses temperaturabhängigen Wertes des b^* in einer Potenzreihe in der Nachbarschaft von T_0 gibt:

$$b^* = b_0 + \frac{\gamma}{T_0} - \frac{\gamma}{T_0^2}(T - T_0)$$

$$= b_0 + \frac{2\gamma}{T_0} - \frac{\gamma}{T_0^2}T. \qquad (7)$$

Vergleich mit (4) lehrt uns:

$$b = b_0 + \frac{2\gamma}{T_0} \qquad (8)$$

$$\beta = -\frac{\gamma}{T_0^2},$$

also

$$\ln A = \ln A_0 + \frac{\gamma}{T_0^2}. \qquad (9)$$

Schließlich folgt aus (8) und (9):

$$b = b_0 + 2T_0 \ln \frac{A}{A_0}.$$

Dies ist die Formel (2) von Richardson. In den Figuren (1) bis (3) ist die von dieser Formel angegebene Gerade als ausgezogene Linie angegeben:

Aus der Übereinstimmung zwischen der Theorie und den empirischen Daten darf die Folgerung gezogen werden, daß in der Tat die von Schottky angenommenen Dipole Genüge leisten der in der Langevinschen Theorie geforderten Eigenschaft, daß sie starr mit den Molekeln des Materials verbunden sind und deswegen an der thermischen Bewegung teilnehmen. Daher kommen wir nicht mit der Annahme aus, daß die in Frage kommenden Dipole innerhalb eines Atoms bei Anlagerung dieses Atoms an die Metalloberfläche induziert werden. Ein solcher induzierter Dipol wird nicht von den thermischen Bewegungen und Drehungen des Atoms mitgenommen, sondern wird seine Dipolachse immer senkrecht zur Oberfläche stellen. Ein Temperaturkoeffizient des Dipolmomentes wäre dann nicht möglich. Die auftretenden Dipole müssen also permanent in den Atomen anwesend sein. Von einer zusätzlichen induzierten Polarisation der angelagerten Atome ist nichts zu bemerken. Diese würden in den Figuren (1) bis (3) für die Reihe der Meßpunkte eine größere Neigung fordern als die theoretische. Eher zeigt sich das Gegenteil, nämlich, daß die Dipolschicht eine noch stärkere Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes besitzt als es die Langevinsche Theorie lehrt.

Anhang.

Herr Prof. Dr. Schottky hat mich darauf aufmerksam gemacht, daß die obenstehende Theorie imstande ist, einen Näherungswert für das Feld, das die Orientierung der Dipole bewirkt anzugeben.

Die von der Oberflächenschicht bewirkte Änderung des Potentialsprungs $\Delta\varphi$ ist[1])

$$\Delta\varphi = 2\pi M,$$

wo M das Dipolmoment pro cm² Drahtoberfläche ist. Nach der Langevinschen Theorie hängt M mit der elektrischen Kraft E folgendermaßen zusammen:

$$\frac{M}{Np} = \frac{pE}{3kT},$$

wo N die Zahl der Dipole pro cm² Drahtoberfläche und p das Dipolmoment eines einzigen Dipols, also berechnet sich E zu:

$$E = \frac{3kT \cdot \Delta\varphi}{2\pi N p^2}.$$

Setzen wir hier größenordnungsgemäß:

$k = 1{,}37\ 10^{-16}$ erg/grad.
$T = 2000^0$.
$\Delta\varphi = 1$ Volt.
$N = 10^{15}$
$p = 10^{-18}$ E. S. E., so folgt für E:

$$E \infty 10^8 \text{ Volt/cm}.$$

Dies ist derselbe Wert, zu dem Schottky auf ganz anderem Wege geführt wurde[2]).

1) Wien und Harms, Handb. der Experimentalphysik XIII, 2, 162.
1) Wien und Harms, Handb. der Experimentalphsyik XIII, 2, 257.

Eindhoven, Juni 1929. Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

(Eingegangen 10. August 1929.)

Digitized by Google

Zum Ramaneffekt an Kristallen.

Von Clemens Schaefer, Frank Matossi und Hubert Aderhold.

(Vorläufige Mitteilung.)

1. Untersuchungen des Ramaneffektes an Kristallen sind bereits veröffentlicht worden. Landsberg und Mandelstam[1]), die den Effekt der Frequenzverschiebung in der Streustrahlung fast gleichzeitig mit Raman auffanden, haben ja ihre Versuche an Quarz, Kalkspat, Flußspat und Steinsalz ausgeführt. Ramakrishna Rao[2]) hat Quarz und Eis ausgemessen. Später erschienene Arbeiten über feste Stoffe wollen wir nicht einzeln aufzählen: Sie stellen im wesentlichen eine Erweiterung und Nachprüfung der Ergebnisse an den genannten Stoffen dar.

Im allgemeinen kann man sagen, daß die Untersuchungen an festen Substanzen verglichen mit der übrigen Literatur des Ramaneffektes spärlich sind im Verhältnis zu der Wichtigkeit, die ihnen zukommt. Wenn wir auch über das Grundprinzip des Ramaneffektes im Klaren sind, so bleiben doch noch genug ungeklärte Fragen übrig, z. B. warum verschiedene Linien ausfallen, warum die verschobenen Linien mit so verschiedener Intensität auftreten, usw. Antwort hierauf werden aber in erster Linie Untersuchungen an Stoffen mit einfach gebautem Molekül bringen, zu denen neben den Gasen hauptsächlich die Kristalle gehören. Aus diesem Gesichtspunkt heraus wurden die hier mitgeteilten Versuche unternommen.

2. Die Versuchsanordnung war ähnlich der von Wood[3]) angegebenen. Als Spektrograph diente ein zu einem Spektrographen umgebautes Wahnschaff-Spektrometer mit der Lichtstärke 1:9. Das dispergierende System bestand aus zwei 60°-Prismen; auf der photographischen Platte maß das sichtbare Spektrum 38 mm. Da im sichtbaren Spektralgebiet gearbeitet wurde, kamen als erregende Linien nur die Quecksilberlinien $\lambda = 4358{,}6$ *A. E.*, $\lambda = 4046{,}8$ *A. E.* und eventuell $\lambda = 3650{,}2$ *A. E.* in Frage. Die erhaltenen Spektren wurden auf der Teilmaschine ausgemessen und nach der Hartmannschen Interpolationsformel ausgewertet. Zur Sicherstellung der Resultate wurden dann die Aufnahmen noch mit einem Mikrophotometer registriert.

3. Um den Anschluß an die bisher bekannten Resultate zu gewinnen, wurde zunächst noch einmal Kalkspat untersucht, sodann Lithiumfluorid und Natriumfluorid. Bei Lithiumfluorid und Natriumfluorid ergaben sich trotz langer Belichtungszeiten keinerlei Anzeichen von Ramanlinien. Dieses Ergebnis, das im Einklang mit den bereits bekannten negativen Resultaten an Steinsalz und Sylvin steht, wurde schon von Cl. Schaefer[1]) mitgeteilt, der eine Erklärung für das Ausfallen der Ramanlinien gab. Er führte das Nichtauftreten der Ramanlinien bei diesen Substanzen auf die symmetrische Form der Ionenschwingung zurück. Hieraus folgt notwendigerweise, daß dann eine Ramanlinie um so intensiver auftreten muß, je unsymmetrischer die ihr zugrunde liegende Schwingung ist. Das konnte in den folgenden Versuchen auch bestätigt werden, wie noch gezeigt wird. Bei Kalkspat wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Kalkspat

Primärlinien in Å.-E.	Sekundärlinien in Å.-E.	Entsprechende u. r. Eigenfrequenz in μ	Intensität	Bemerkungen
4358,6	4651	6,92	sehr schwach	
	4576	9,18	sehr stark	
	4499,5	13,92	schwach	
	4413,2	35,2	stark	
	4389,5	62,12	stark	
	4305	35,1	schwach	anti-Stokes
4077,8	4268	9,17	stark	
4046,8	4305	6,80	schwach	
	4233	9,19	sehr stark	
	4167,5	13,97	schwach	
	4093	35,5	stark	
	4000,5	35,05	schwach	anti-Stokes
	4020,5	61,86	schwach	anti-Stokes

In Zusammenstellung mit den Ergebnissen anderer Autoren treten im Ramanspektrum des Kalkspats folgende Eigenfrequenzen auf:

Landsberg u. Mandelstam	Wood	Eigene Messungen
—	68 μ	—
—	65,9 μ	—
62 μ (Leontowitsch)[2])	62 μ	62,1 μ
34 μ	35,67 μ	35,4 μ
—	14 μ	13,95 μ
9,1 μ	9,18 μ	9,18 μ
—	—	6,9 μ

1) G. Landsberg und L. Mandelstam, Zeitschr. f. Phys. **50**, 769, 1828.

2) Ramakrishna Rao, Indian Journ. **3**, 123, 1928.

3) R. W. Wood, Phil. Mag. **6**, 729, 1928.

1) Cl. Schaefer, Zeitschr. f. Phys. **54**, 153, 1929.

2) M. Leontowitsch, Zeitschr. f. Phys. **54**, 155, 1929.

Digitized by Google

Die Übereinstimmung dürfte befriedigend sein. Die von Wood angegebenen Banden bei 68 und 65,9 μ konnten wir trotz wiederholter Aufnahmen nicht erhalten. Das mag vielleicht an der geringen Dispersion des von uns benutzten Apparates liegen.

Ziehen wir einen Vergleich mit den Resultaten der Ultrarotforschung an Kalkspat; Schaefer, Bormuth und Matossi[1]) geben hierfür folgende Eigenschwingungen an,

„äußere" Schwingungen: 28 μ; 30 μ; 55 μ; 94 μ;
„innere" Schwingungen: 7,0 μ; 9,10 μ[2]); 11,38 μ und 14,16 μ.

In den äußeren Schwingungen scheint keine Übereinstimmung vorhanden zu sein, doch wollen wir darauf hinweisen, daß die Lage der Eigenfrequenzen gegenüber den Reflexionsmaximis nach langen Wellen verschoben sein muß, so daß eventuell die Ramanlinien 35,4 μ und 62,1 μ mit den ultraroten Wellenlängen 28—30 μ und 55 μ zu identifizieren wären. Es fehlt dann allerdings noch die Eigenfrequenz bei 94 μ. Interessant zu bemerken ist, daß im Ramanspektrum gerade die beiden langwelligen Frequenzen auch anti-Stokessche Trabanten aufweisen. Daß die zu 62,1 μ gehörige anti-Stokessche Streulinie von 4358,6 nicht zu bemerken ist, liegt daran, daß sie in das *Hg*-Triplett 4358—4338 fällt.

Bei den inneren Schwingungen ist die Übereinstimmung zwischen Raman- und Ultrarotspektrum besser. Im Ramanspektrum fällt allerdings vollständig die Eigenfrequenz von 11 μ aus. Man kann den Grund hierfür entweder in den Polarisationsverhältnissen (die Schwingung bei 11 μ ist ja dem außerordentlichen Strahl zugeordnet[3])), oder auch darin suchen, daß sie infolge der ihr zugrunde liegenden symmetrischen Schwingung gemäß der Vermutung von Schaefer nicht auftritt. Die 11 μ-Schwingung ist die symmetrischste, während die inaktive Schwingung bei 9,1 μ die am meisten unsymmetrische ist. Ihre Intensität im Raman-Spektrum ist daher bei weitem die größte; ihre große Intensität zeigt sich darin, daß die zweite violette Linie 4078 der Quecksilberlampe, die erheblich geringere Intensität hat, wie 4047, nur eine dieser Frequenz entsprechende Ramanlinie von meßbarer Intensität erzeugt. Sonst kommt diese *Hg*-Linie als erregende Linie meßbarer Ramantrabanten kaum in Frage. Überraschend ist die außerordentlich geringe Intensität der 7 μ-Bande im Ramanspektrum, wo sie nur mit Mühe festzustellen ist. Die zu ihr gehörige Streulinie von 4047 fällt noch unangenehmerweise mit der anti-Stokesschen Linie 35,4 μ von 4358 zusammen. Trotzdem glauben wir, ihren Nachweis als gesichert annehmen zu können, da sie auch für 4358 Å.E. beobachtet werden kann. Im Ultrarotspektrum ist diese Bande so stark, daß ihre Struktur bisher noch nicht in Absorption direkt gemessen werden konnte.

4. Weitere Untersuchungen wurden an einem Natriumnitratkristall vorgenommen. Cl. Schaefer[1]) hat darauf hingewiesen, daß eine weitgehende Analogie zwischen den Ultrarotspektren der Karbonate und Nitrate besteht, solange es sich um die inneren Schwingungen handelt[2]). Der Unterschied in den Schwingungen der NO_3-Gruppe und der CO_3-Gruppe besteht nur darin, daß erstere in Richtung längerer Wellen etwas verschoben sind. Diese Analogie konnte im Ramanspektrum in sehr schöner Weise bestätigt werden. Als Kristall stand ein Würfel von 15 mm Kantenlänge zur Verfügung, dessen eine Kante achsenparallel verlief. Die Ramanaufnahmen, die bei verschiedenen Stellungen des Kristalls gemacht wurden, so daß die Kristallachse einmal senkrecht und dann parallel zur Einstrahlrichtung zu liegen kam, zeigten übrigens keinerlei Abweichungen voneinander.

Natriumnitrat

Primärlinien in Å.-E.	Sekundärlinien in Å.-E.	Entsprechende u. r. Eigenfrequenzen in μ	Intensität	Bemerkungen
4358,6	4640	7,18	stark	
	4573	9,29	sehr stark	
	4502	13,65	schwach	
	4394	53,65	stark	
	4324	54,46	schwach	anti-Stokes
4077,8	4264,5	9,30	stark	
4046,8	4289	7,16	stark	
	4230,5	9,32	sehr stark	
	4170	13,71	schwach	
	4062,5	105	schwach	
	4029,5	106	sehr schwach	anti-Stokes
	4015	52,5	schwach	anti-Stokes

1) Cl. Schaefer, C. Bormuth und F. Matossi, Zeitschr. f. Phys. **39**, 648, 1926.
2) Optisch inaktive Schwingung.
3) Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916.

1) Cl. Schaefer, C. Bormuth und F. Matossi, l. c.
2) Dies geht auch aus einer noch unveröffentlichten Untersuchung von Schaefer und Bormuth über das Absorptionsspektrum des $NaNO_3$ schlagend hervor.

Digitized by Google

Im Mittel treten also hier folgende „innere" Eigenfrequenzen auf, die wir mit denen von Kalkspat zusammenstellen, um die erwähnte Analogie aufzuzeigen.

$NaNO_3$	$CaCO_3$
7,17 μ	6,9 μ
9,30 μ	9,18 μ
13,7 μ	13,95 μ

Die Analogie zeigt sich auch darin, daß die optisch inaktive Schwingung der NO_3-Gruppe bei 9,30 μ im Ramanspektrum bei weitem am stärksten auftritt, genau wie bei dem Kalkspat, so daß auch hier ein dieser Schwingung entsprechender Trabant von 4078 A. E. nachweisbar ist. Es bestehen aber auch einige Abweichungen von dieser Analogie. Erstens liegt der Wert 13,7 μ der Natriumnitratbande unter dem Wert 13,95 μ der entsprechenden Kalkspatbande. Hier ist also das Verhältnis umgekehrt. Das ist allerdings auch in den Ultrarotspektren der beiden Kristalle so[1]). Zweitens besteht ein Unterschied in der Intensität der 7 μ-Bande. Bei dem Natriumnitratkristall ist die 7 μ-Ramanlinie recht intensiv, ganz im Gegensatz zum Kalkspat, wo diese Linie, wie erwähnt, außerordentlich schwach ist.

Die beiden langwelligen Ramanlinien des Natriumnitrats sind gegenüber Kalkspat sehr in das Gebiet langer Wellen verschoben. Es mag vielleicht Wunder nehmen, daß die *Hg*-Linie 4047 A. E. keinen positiven Trabanten 53,5 μ hat. Eine Nachrechnung zeigt jedoch sofort, daß dieser mit der *Hg*-Linie 4078 A. E. zusammenfällt, so daß sein Nachweis nicht möglich ist. Ebenso fehlt die Ramanlinie 105 μ bei 4358 A. E., da sie im Bereich dieses Tripletts, das nach Seite längerer Wellen sehr verbreitert ist, liegt. Interessant ist, daß diese langwelligen Ramanlinien auch als anti-Stokessche Linien auftreten, genau wie bei dem Kalkspat; auch sind die Intensitätsverhältnisse ungefähr die gleichen. Anti-Stokessche Linien sind ja nur infolge eines höheren Energiezustandes möglich. Es scheint, daß derselbe so beschaffen ist, daß er nur anti-Stokessche Frequenzverschiebungen für langwellige Schwingungen zuläßt. Bei der Schwingung von ca. 9 μ, die doch im Streuspektrum so sehr intensiv ist, und wo man daher am ehesten eine anti-Stokessche Linie erwarten würde, fehlt jede Spur davon, sowohl bei dem Kalkspat wie bei dem Natriumnitrat.

5. Im Zusammenhang mit den Untersuchungen am kristallinen $NaNO_3$ war es von Interesse, das Ramanspektrum der NO_3-Gruppe in wäßriger Lösung zu untersuchen. Messungen hierüber liegen bereits von Carelli, Pringsheim und Rosen[1]) vor, die HNO_3 und $NaNO_3$ in wäßrigen Lösungen untersuchten. Unsere hier erhaltenen Ergebnisse stimmen im wesentlichen mit denen der genannten Autoren überein. In nachfolgender Tabelle sind die Werte für die entsprechenden Banden zusammengestellt. Die Wasserbande bei etwa 3 μ, die hier natürlich auch auftritt, ist nicht berücksichtigt.

HNO_3 nach Carelli, P., R.	HNO_3 nach eigenen Messungen	$NaNO_3$ in Lösungen nach Carelli, P., R.
7,65 μ	7,8 μ	—
9,52 μ	9,53 μ	9,58 μ
11,92 μ	—	—
13,9 μ	13,9 μ	—
14,28 μ	14,3 μ	—

Es war uns trotz wiederholter Messungen nicht möglich, die 12 μ-Bande nachzuweisen. Die hierfür zu 4047 A. E. gehörige Linie fällt ja leider mit der Wasserbande zusammen, so daß ein Nachweis nur für die *Hg*-Linie 4358 A. E. möglich ist; dies ist uns aber nicht gelungen. Sonst ist gute Übereinstimmung vorhanden. Das Interesse, das die obige Aufstellung beansprucht, und weshalb sie hier mitgeteilt wird, liegt in dem Vergleich mit den Resultaten des Natriumnitratkristalls. In beiden Fällen handelt es sich um die „inneren" Schwingungen des NO_3-Ions, was in der vollständigen Analogie zum Ausdruck kommt. Bemerkenswert ist jedoch, daß die Schwingungen der NO_3-Gruppe in Lösung alle etwas langwelliger sind als die des Kristalls. Dabei wollen wir es noch offen lassen, ob die Kristallschwingung 13,7 μ dem Werte 13,9 μ oder 14,3 μ der obigen Tabelle zuzuordnen ist. Diese Frequenzverschiebung der Ramanlinien, je nachdem das Ion im festen Kristall oder in wäßriger Lösung ist, scheint allgemein vorhanden zu sein. Leontowitsch[2]) hat z. B. das Ramanspektrum von K_2CO_3 in wäßriger Lösung untersucht. Er fand nur eine einzige Ramanlinie bei 9,26 μ. Vergleichen wir dies mit dem Wert 9,18 μ von Kalkspat, so bemerken wir hier dieselbe Frequenzverschiebung. (Nach den Erfahrungen im Ultrarotspektrum dürfte der Unterschied zwischen K_2CO_3 und $CaCO_3$ keine Rolle spielen.) Leontowitsch hat diese Tatsache auch bemerkt und angedeutet. Dasselbe gilt auch für die SO_4-Gruppe; wir haben sie an Gips und verdünnter Schwefelsäure untersucht.

1) 13,7 μ ist die Wellenlänge der Absorptionsstelle. Das Reflexionsmaximum liegt bei 14,44 μ.

1) Carelli, Pringsheim und Rosen, Zeitschr. f. Phys. **51**, 511, 1928.

2) M. Leontowitsch, Zeitschr. f. Phys. **54**, 155, 1929.

Digitized by Google

6. Das Ramanspektrum von Gips erhielten wir erst nach einigen Fehlschlägen. Die zuerst benutzten Kristalle enthielten soviel Risse und Einschüsse, wodurch die gewöhnliche Streustrahlung so intensiv wurde, daß sie die photographische Platte schwärzte, ehe ein Ramaneffekt vorhanden war. Hierin liegt eine außerordentlich große Erschwerung für die Untersuchung der Ramanspektren fester Körper; denn nur vollständig klare Substanzen lassen eine Untersuchung zu. Unsere Aufnahmen konnten wir dann an einem besonders schönen Zwillingskristall machen, den uns das hiesige Mineralogische Institut dankenswerter Weise überließ.

Die Auswertung der Gipsaufnahmen zeigte folgende Ergebnisse:

Gips ($CaSO_4 + 2\,H_2O$).

Primärlinien in Å.-E.	Sekundärlinien in Å.-E.	Entsprechende u. r. Eigenfrequenzen in μ	Intensität	Bemerkungen
4358,6	4583	8,9	schwach	
	4559,5	9,9	stark	
	4437,5	24,5	sehr schwach	
4046,8	4717	2,85	mittelstark	Wasserbande
	4692	2,95	„	
	4242	8,8	schwach	
	4219	9,9	stark	
3650,2	4185	2,85	mittelstark	Wasserbande
	4168,5	2,94	„	

Nach den Messungen von Schaefer und Schubert[1]) sind bei Gips mit Hilfe der Reflexionsmethode zwei Maxima bei

$$\lambda_1 = 8{,}74\,\mu \text{ und } \lambda_2 = 14{,}84\,\mu$$

festgestellt worden, von denen λ_1 das bei weitem intensivere ist. λ_1 befindet sich in hinreichend guter Übereinstimmung mit der Eigenschwingung die sich im Ramaneffekt ergibt, denn das ultrarote Reflexionsmaximum stimmt mit der Wellenlänge der Eigenschwingung nicht genau überein. Sie wird meistens zu klein gefunden. Die Bande bei $15\,\mu$ tritt im Ramanspektrum nicht auf, dafür eine solche bei $9{,}9\,\mu$. Vielleicht handelt es sich auch hier um eine optisch inaktive Schwingung; doch muß die Frage offen bleiben, da eine theoretische Berechnung für die inaktiven Frequenzen der SO_4-Gruppe noch nicht ausgeführt ist. Bemerkenswert ist, daß die Bande bei $9{,}9\,\mu$ wiederum mit der größten Intensität auftritt. Ebenso wenig läßt sich etwas über die Ramanlinie $24{,}5\,\mu$ aussagen, solange keine ultrarote Durchmessung in Absorption für Gips vorliegt.

1) Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916.

7. Großes Interesse beanspruchen die im Ramanspektrum von Gips auftretenden Wasserbanden. Ihre Anwesenheit wird durch das Kristallwasser hervorgerufen. Diese Banden bestehen aus zwei scharfen Intensitätsmaximis bei $2{,}85\,\mu$ und $2{,}95\,\mu$. Sie weichen in ihrer Form erheblich von denen ab, die man bei Wasser und verdünnter Schwefelsäure beobachtet. Hier erscheint nämlich auf der photographischen Platte eine breite diffuse Bande mit zwei unscharfen Maximis, die nur direkt mit unbewaffnetem Auge wahrzunehmen sind und bei der Ausphotometrierung fast verloren gehen, wie dies auch Kohlrausch und Dadieu[1]) bemerkten. Unterschiede im Verhalten des Kristallwassers und des gewöhnlichen Wassers treten auch im ultraroten Spektrum auf[2]). Schaefer, Schubert und K. Brieger konnten z. B. zeigen, daß die Kristallwasserschwingung in den Alaunen auch doppelt ist, während freies H_2O bei gleicher spektraler Auflösung nur ein Maximum aufweist. Qualitativ ist dies im Einklang mit den im Ramaneffekt erhaltenen Ergebnissen, doch bedarf dies natürlich noch näherer Untersuchung[3]). Was die quantitativen Angaben anbelangt, so ist zu bemerken, daß das Reflexionsmaximum $3{,}2\,\mu$ des H_2O bei längeren Wellen liegt als das Absorptionsmaximum bei etwa $3\,\mu$. Die Ramanwellenlängen sind hiergegen noch etwas in Richtung kürzerer Wellenlängen verschoben.

8. Es wurde schon erwähnt, daß verdünnte Schwefelsäure ebenfalls auf Ramaneffekt untersucht wurde. Zunächst war beabsichtigt, reine Schwefelsäure zu untersuchen. Hier zeigte sich jedoch überhaupt keine diskrete Ramanlinie, sondern ein kontinuierliches Spektrum mit einem Intensitätsmaximum bei 5000 A. E. Diese Erscheinung an der Schwefelsäure ist bereits bekannt. Sie wird ausführlich in einer Arbeit von Wawilow und Tummermann[4]) behandelt und als Fluoreszenzerscheinung angesprochen. Wesen und Deutung dieser Erscheinung wollen wir dahingestellt lassen; die Tatsache aber können wir bestätigen. Die Erscheinung blieb auch vorhanden, als wir die Schwefelsäure im Verhältnis

1) K. W. F. Kohlrausch, A. Dadieu, Naturwiss. **17**, 625, 1929.

2) Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. 50, 339, 1916; K. Brieger, Ann. d. Phys. **57**, 287, 1918.

3) Es könnte auch noch darauf hingewiesen werden, daß in doppelbrechenden Kristallen sich die Wassereigenschwingung außerdem verdoppelt bzw. verdreifacht, — wie jede Eigenschwingung. Doch ist es fraglich, ob diese Erscheinung mit der obigen Verdopplung im Ramaneffekt etwas zu tun hat. Eine gründliche Neuuntersuchung der freien Wasserbande im Ultrarot ist daher sehr wünschenswert.

4) S. J. Wawilow und L. A. Tummermann, Zeitschr. f. Phys. **54**, 270, 1929.

Digitized by Google

1:1 verdünnten. Erst bei einer Verdünnung von 4 Teilen H_2O und 1 Teil H_2SO_4 gelang es, scharfe Ramanlinien nachzuweisen. Neben den Wasserbanden traten folgende Linien auf:

Verdünnte Schwefelsäure

(4 Teile H_2O, 1 Teil H_2SO_4).

Primärlinien in Å.-E.	Sekundärlinien in Å.-E.	Entsprechende u. r. Eigenfrequenz in μ	Intensität
4358,6	4570,5	9,39	schwach
	4556,5	10,02	stark
4046,8	4228,5	9,41	schwach
	4217	10,03	stark

Vergleichen wir diese Resultate mit denen von Gips, so sehen wir auch hier, daß die Ionenschwingungen eine Verschiebung erfahren, je nachdem sie im Kristall oder in Lösung sind, und zwar hat das Ion im Kristall die kleinere Wellenlänge. Dieses Verhalten ist damit für das

CO_3- NO_3- SO_4-Ion

gezeigt. Bekanntlich besteht im Ultrarotspektrum eine analoge Erscheinung.

9. Im Zusammenhang mit der allgemeinen Problemstellung unserer Arbeit ist auch Schwefelkohlenstoff untersucht worden. CS_2 mit seinem relativ einfach gebauten Molekül hatte natürlich sofort unser Interesse erregt. In der Veröffentlichung sind uns hier bereits zwei andere Autoren, Petrikaln und Hochberg[1]) einerseits und Venkateswaran[2]) anderseits zuvorgekommen. Wir geben die angestellten Messungen aber der Vollständigkeit halber wieder.

Schwefelkohlenstoff.

Primärlinien in Å.-E.	Sekundärlinien in Å.-E.	Entsprechende u. r. Eigenfrequenzen in μ	Intensität
4358,6	4518	12,4	schwach
	4487	15,16	stark
4046,8	4189	11,8	sehr schwach
	4181	12,5	schwach
	4157	15,15	stark

Die genannten Autoren fanden die Banden bei 12 und 15 μ mit geringen Abweichungen der numerischen Werte. Ob die Ramanlinie 4189 A.E. wirklich einer Eigenfrequenz von 11,8 μ Wellenlänge entspricht, wollen wir dahingestellt sein lassen. Sie könnte ebensogut von der Linie 4078 A. E. angeregt sein; dann würde sich als Eigenschwingung 15,35 μ ergeben. Für letzteres spricht das Fehlen eines entsprechenden Ramantrabanten bei 4358 A. E. Nimmt man jedoch die erstere Möglichkeit an, so wäre das die einzige Linie, die mit der Ultrarotmessung übereinstimmt. Venkateswaran hat auch bereits auf die Diskrepanz zwischen dem Ramanspektrum und den Ultrarotmessungen von Coblentz bei CS_2 hingewiesen. Coblentz erhielt Absorptionsmaxima bei

3,2 μ; 4,6 μ; 6,8 μ; 11,7 μ; 13,4 μ.

Nur bei 11,8 μ wäre also evtl. Übereinstimmung vorhanden. Doch läßt sich die hier in Frage stehende Ramanlinie bezüglich ihrer Zuordnung nur mit Hilfe einer monochromatischen Lichtquelle identifizieren. Versuche in dieser Richtung sind vorgesehen; ebenso notwendig ist eine Neuuntersuchung des ultraroten Absorptionsspektrums von CS_2, die hier gleichfalls vorgenommen werden soll.

Breslau, Physik. Institut der Universität, im August 1929.

(Eingegangen 25. August 1929.)

1) Petrikaln und Hochberg, Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, 3, 217, 1929.

2) S. Venkateswaran, Nature, **124**, 37, 1929.

Über den Schwingkristall.

Von O. Tope.

Angeregt durch die Untersuchungen von Lossew, Seidl, Sixtus und anderen wurde im Hochfrequenz-Institut der Technischen Hochschule Hannover eine Überprüfung resp. Ergänzung der gefundenen Ergebnisse vorgenommen.

Die Versuche wurden mit folgender Schaltung ausgeführt:

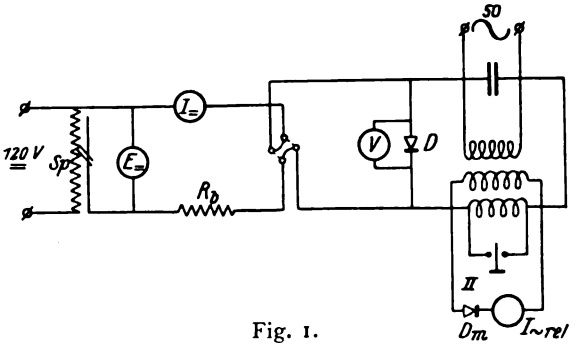


Fig. 1.

Mit Hilfe eines Spannungsteilers Sp und eines Stromwenders konnten dem Detektor D verschieden hohe und gerichtete Spannungen zugeführt werden. Die relative Schwingungs-

Digitized by Google

energie wurde mit Kreis II gemessen. Zur Kontrolle der Konstanz dieses Kreises diente ein 50-periodischer Wechselstrom.

Die Bestimmung der Frequenzen erfolgte nach dem Schwebungsverfahren mit einer HF-Maschine von Siemens.

Um gute Meßergebnisse zu erzielen, war es zunächst erforderlich, die günstigste Kontaktkombination für Schwingungserzeugung herauszufinden.

Von zahlreichen Verbindungen von Kristallen mit Kristallen und Metallspitzen wurden Eisenkies—Stahl und Zinkit-Bronze als geeignet befunden. Zinkit-Bronze ergab die besten Resultate und wurde daher bei den Messungen benutzt. Das Ergebnis der Materialuntersuchung steht nicht im Einklang mit anderen Untersuchungen, die Zinkit-Stahl als am besten geeignet bezeichnen.

Verbesserungen durch Schmelzen mit Manganoxyden und Nitraten (Lossew) konnten nicht beobachtet werden.

Abhängigkeit der Schwingungserzeugung und Empfindlichkeit von den Kristallachsen ließ sich nicht nachweisen.

Eine wesentliche Verbesserung hinsichtlich Empfindlichkeit und Energie wurde durch Anwendung kleiner Kristallstücke erzielt, wie aus nachstehenden Daten ersichtlich ist:

Kristall unverkürzt $J_{\sim rel.}$	= 0,14 MA
verkürzt	= 0,17 MA
verkürzt	= 0,22 MA
b s auf zu untersuchende Stelle ganz eingeschmolzen	= 0,27 MA

Diese Erscheinung hängt offenbar eng mit dem Widerstand des Kristalles und der Änderung der atomaren Spannungszustände zusammen.

Ermüdungserscheinungen wurden bei guten Punkten kaum festgestellt. 48 stündige hohe Dauerbelastung hatte keinen Einfluß.

Die vielfachen Widersprüche bei der Materialuntersuchung mit anderen Ergebnissen lassen es als gewiß erscheinen, daß der innere Aufbau, sowie die chemische Zusammensetzung von wesentlichem Einfluß auf die Eignung zur Schwingungserzeugung sind (siehe auch Untersuchung von Bock und Paschke).

1. Güte der Kontaktpunkte.

Die Eigenart der Charakteristiken an verschiedenen Punkten des Kristalls ist aus den Kennlinien $v = f(J)$ (Diagramm I) zu ersehen.

Diagramm II zeigt das Verhalten von Schwingungsenergie $J_{\sim rel.}$, Spannung V, Widerstand $R\ddot{u}$, Frequenz ν als $f(J)$ eines Kontaktpunktes mit besonders steiler Charakteristik. Die Frequenz ν steigt mit fallender Kennlinie, ebenso die relative Schwingungs-Energie $J_{\sim rel.}$

Bei Punkten mit weniger steiler Charakteristik ist die relative Schwingungsenergie kleiner.

Man kann demnach als gute Kontaktpunkte solche bezeichnen, bei denen sich ein möglichst steiler linearer Anstieg bzw. steiler Abfall der

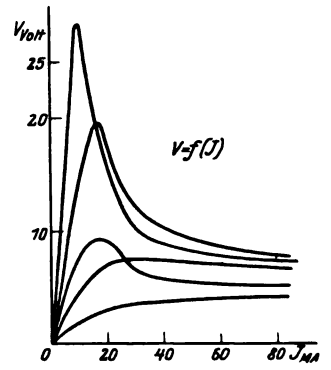


Fig. 2.

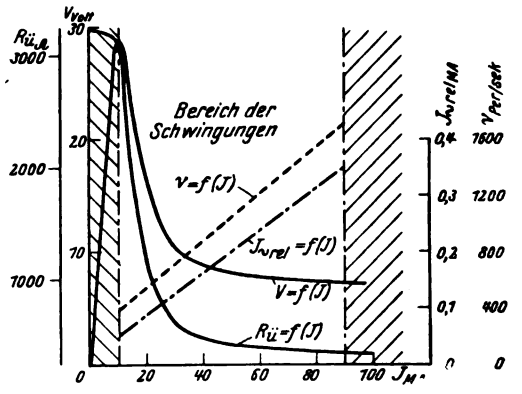


Fig. 3.

Kennlinie ergibt, während die Steilheit bei schlechten Punkten gering und der Anstieg nicht mehr linear ist. Die Schwingungs-Energie bei guten Punkten war oft so stark, daß der Ton im Kopfhörer als unangenehm in einem mittelgroßen Raum empfunden wurde.

2. Schwingungseinsatz und Steilheit der Charakteristik.

Als Bedingung für das Einsetzen von Schwingungen wurde eine minimale positive Steilheit (Anstieg der Kurve) von 1,2 MA/Volt gefunden. Die negative Steilheit (Abfall der Kurve) ist eine unmittelbare Funktion der positiven. Je steiler der Anstieg, um so höher liegt das Spannungsmaximum und bei um so kleineren Stromwerten wird es erreicht (Diagramm I).

Digitized by Google

Die Schwingungen, die man hier bekommt, sind Schwingungen zweiter Art (siehe Abschnitt 7). Die Aussicht, hohe Frequenzen in der Nähe der Eigenschwingung des Kreises $\nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$ (Schwingungen erster Art) zu erreichen, ist hierbei gering, da die hohe elektrische Beanspruchung

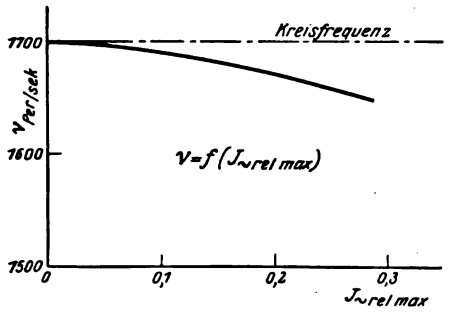


Fig. 4.

ein frühes Unbrauchbarwerden der Kontaktstelle für Schwingungserzeugung bewirkt. Bei schlechten Kontakt-Punkten lassen sich die hohen Frequenzwerte bedeutend besser erreichen, wie dieses aus Diagramm IV deutlich zu ersehen ist. Als Güte des Punktes wurde hier die maximale relative Schwingungsenergie zugrunde gelegt. Man sieht aus Diagramm IV, daß man sich der Eigenfrequenz des Kreises um so mehr nähert, je schlechter der Kontaktpunkt, d. h. je geringer die max. rel. Schwingungsenergie ist, die man bei dem betreffenden Punkt erreichen kann. Bei sehr starken Überlastungen ließ sich manchmal ein Flacherwerden der Kennlinie, wie es von Sixtus[1]) angegeben wird, feststellen. Bei einigen

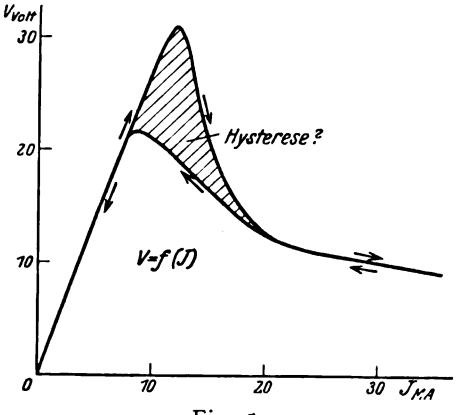


Fig. 5.

Punkten trat sogar eine ausgesprochene Hysteresserscheinung auf. (Diagramm V.) Die Kurve $V = f(J)$ wurde mehrmals in beiden Richtungen durchlaufen, ohne daß eine Änderung eintrat.

1) Sixtus, Zeitschr. techn. Phys. 1928 S. 70.

3. Einfluß der Polarität.

Wurde die Polarität gewechselt, so konnte der Schwingungszustand nicht immer aufrecht erhalten oder wieder herbeigeführt werden. Hinsichtlich der Kennlinien wurde festgestellt, daß bei der Polarität Zinkit + Spitze — dieselbe etwas höher verlief, als bei umgekehrter Spannung.

4. Stabilitäts-Verhältnis.

Ähnlich wie beim Lichtbogen tritt auch beim Schwingdetektor ein Kippmoment auf, das durch einen genügend großen Ballastwiderstand stabilisiert werden muß ($Rb = 1000 \div 2000$ Ohm). Die Erscheinung ist theoretisch durch die Arbeiten von Kaufmann, Simon und Grandquist geklärt. Der labile Bereich ist eine Funktion der Güte des Kontaktpunktes und wie von Kaufmann in seiner mathematischen Abhandlung bewiesen, des Beruhigungs-Widerstandes Rb. Die theoretische Überlegung ergibt schon ohne weiteres, daß die Kurve: Labilitäts-Bereich $J = f(R_b)$

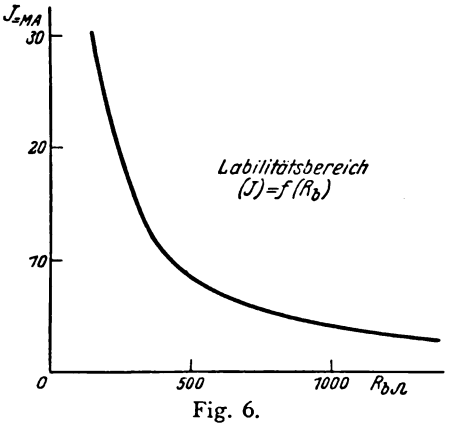


Fig. 6.

(Diagramm VI) einen hyperbelähnlichen Verlauf nehmen muß. (Der Labilitätsbereich wurde in MA gemessen, d. h. das Stromintervall, das zwischen Beginn und Ende des Kippmomentes auftrat.)

Für $Rb = -\frac{de}{di}$ geht die Kurve nach O, für $Rb = O$ nach ∞. Daß der Strom praktisch keinen unendlich großen Wert annimmt, liegt daran, daß er durch die elektrischen Größen der Anordnung begrenzt wird.

5. Druckversuche.

Die Druckversuche zeigen, daß die Frequenz mit steigendem Druck abnimmt, und zwar ist die Größe der Abnahme abhängig von dem Punkt der Kennlinie, an dem gearbeitet wird. Bei kleinerer negativer Steilheit geht auch der Frequenz-

Digitized by Google

abfall weniger steil vor sich. Setzen die Schwingungen bei einem bestimmten Druck aus, so lassen sie sich durch Spannungserhöhung wieder herstellen. Wird der Druck weiter gesteigert, so folgt die Frequenz einer höher gelegenen, flachen Kurve. Dieser Vorgang kann bis an die

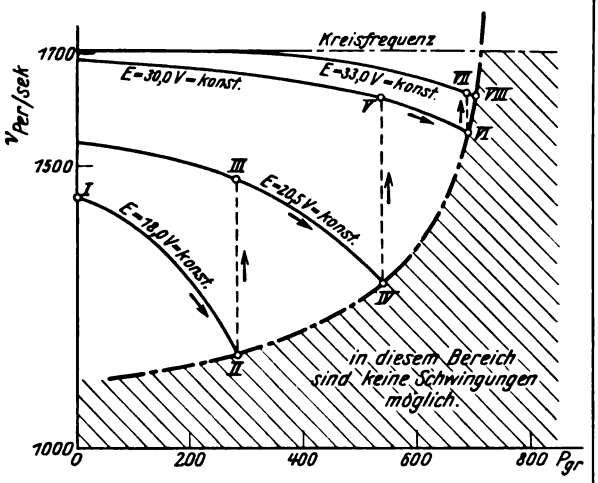


Fig. 7.

Grenze der Resonanzfrequenz wiederholt werden und ist in Diagramm VII durch Pfeile angedeutet. Verbindet man die Punkte, bei denen die Schwingungen aussetzen, so erhält man eine hyperbelähnliche Kurve.

Die Steilheit der Kennlinie nimmt mit wachsendem Druck ab, d. h. die Güte des Punktes

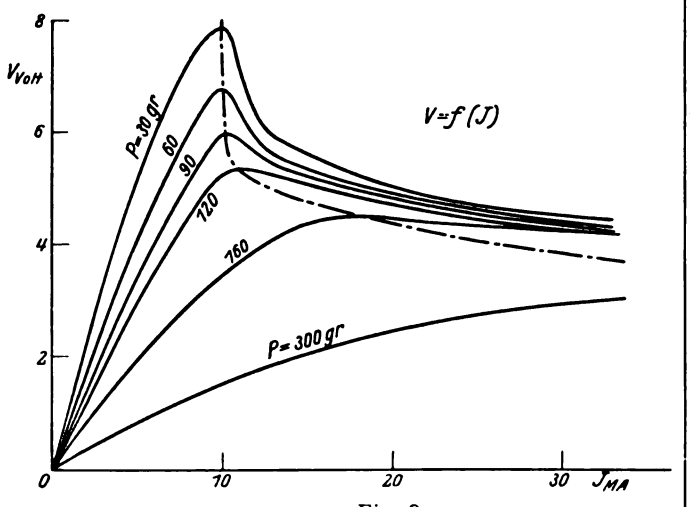


Fig. 8.

wird nach dem in Abschnitt 1) Gesagten schlechter. (Diagramm VIII.) Das Spannungsmaximum wandert ebenfalls auf einer Kurve hyperbelähnlicher Art.

Eine Abhängigkeit vom Luftdruck ließ sich nicht einwandfrei feststellen.

6. Temperaturabhängigkeit.

Diagramm IX zeigt uns die Beziehungen der charakteristischen Werte zu Temperaturänderungen. Man sieht, daß mit wachsender Temperatur die Frequenz steigt, $J_{\sim rel.}$, V und $R_{\ddot{u}}$ dagegen abnehmen. Analog zum Druckversuch zeigt sich, daß der Frequenzanstieg eine Funktion der Steilheit ist. Die Schwingungen setzen bei einer bestimmten Temperatur aus und lassen

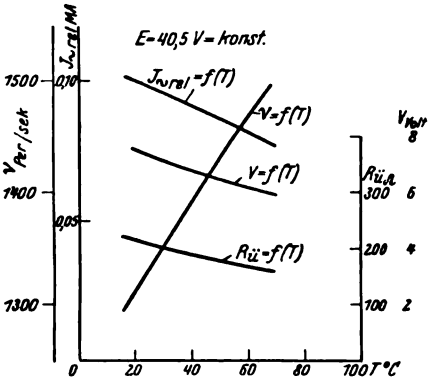


Fig. 9.

sich manchmal durch Spannungserhöhung wieder erzielen, jedoch ließ sich ein ähnlicher Verlauf wie beim Druckversuch nicht feststellen. Der mit zunehmender Temperatur erfolgende Anstieg der Frequenzkurve ist um so steiler, je steiler die Charakteristik am Arbeitspunkt abfällt.

Die Kurve $\operatorname{tg}\psi = f(T)$ (Diagramm X) zeigt die Abhängigkeit der Steilheit von der Temperatur, wobei unter ψ der Winkel zwischen der im Nullpunkt an die Kennlinie gelegten Tangente und der Abszisse zu verstehen ist. Oberhalb von

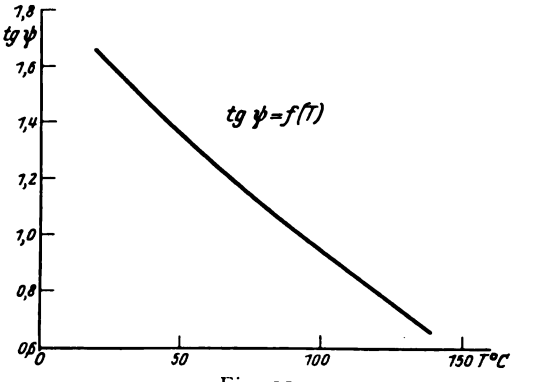


Fig. 10.

160° C ließ sich im allgemeinen keine Schwingung mehr erzielen.

7. Art der Schwingungen.

Die oszillographische Aufnahme der Schwingungsform wurde mit einem Siemens Oszillo-

Digitized by Google

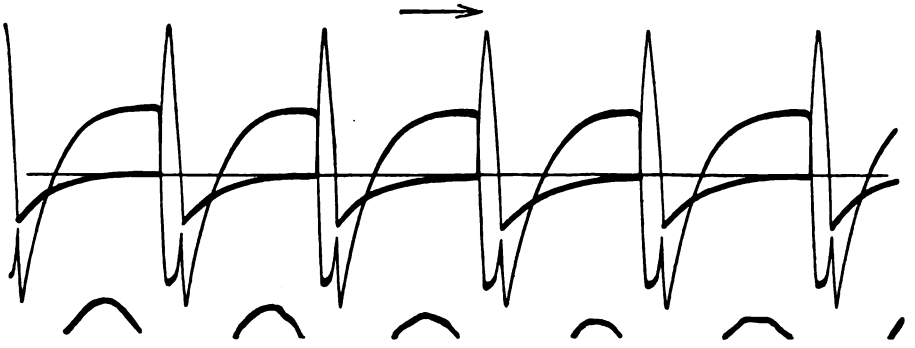


Fig. 11.

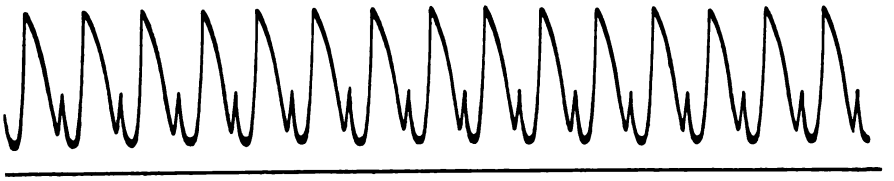


Fig. 12.

graphen vorgenommen, wobei einwandfrei Schwingungen zweiter Art festgestellt werden konnten (Oszillogramm *a*, *b*). Wie aus Oszillogramm *c* ersichtlich ist, kann man sich Schwingungen erster Art sehr annähern. Zum Vergleich mit den Lichtbogenschwingungen sei das Oszillogramm *d* angeführt.

Den tatsächlichen Verhältnissen an der Kontaktstelle dürfte man nach den augenblicklich

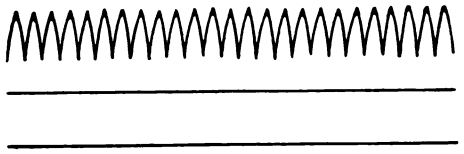


Fig. 13.

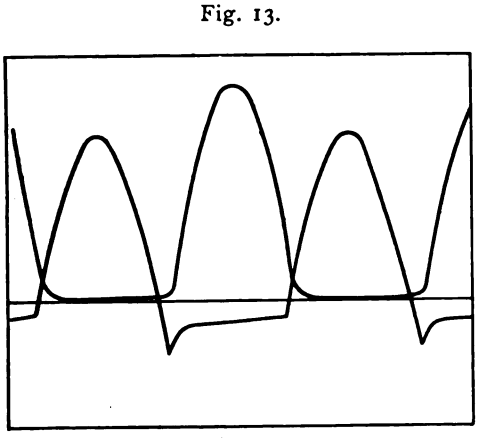


Fig. 14.

bekannten Versuchsergebnissen am nächsten kommen unter der Annahme von Elektronenvorgängen und einer distanzwahrenden, nicht leitenden Schicht von atomarer Stärke, an der sich Oberflächenladungen ausbilden (Theorien von Schottky, Goddard, Streintz, Wesly). So weist Schottky nach, daß bei den atomaren Abständen (10^{-6} cm) nur geringe Austrittsarbeiten erforderlich sind, die sich mit Spannungen von wenigen Volt leisten lassen. Berücksichtigt man, daß Lossew Lichterscheinungen, die stets mit Schwingungen verbunden waren, beim Schwingdetektor beobachtet hat, daß Abhängigkeit von starken magnetischen Feldern, Selbsttönen, Schwingen allein mit parallelgeschaltetem Kondensator und Gleichheit der Oszillogramme festgestellt ist, so wird man mit größter Wahrscheinlichkeit annehmen können, daß der Schwingdetektor das Schlußglied in der Reihe der Bogenlampen bildet, die durch die Linie Poulsen-Leithäuser gegeben ist.

8. Praktische Verwendbarkeit.

Besonders interessiert noch die Frage: ist der Schwingkristall praktisch verwendbar, etwa als

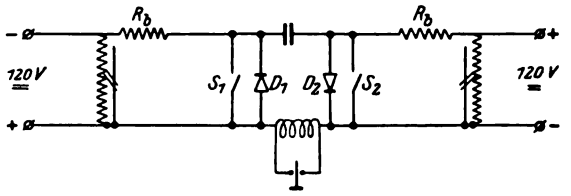


Fig. 15.

Ersatz einer Glühkathodenröhre zur Dämpfungsreduktion oder zu Sendezwecken? Die bisher angestellten Versuche haben — soweit

Digitized by Google

bekannt — nicht zu brauchbaren Resultaten geführt, da insbesondere die Konstanz der Anordnung für diese Zwecke noch nicht ausreicht. Es wurde versucht, diese Schwierigkeit zu beheben und es ist gelungen, durch folgende Schaltung, die vorläufig nur kurz beschrieben sei, wesentliche Besserung zu erzielen. In die Schaltung wurden zwei Schwingdetektoren eingesetzt.

Zunächst wurde der Detektor D_1 allein auf kräftige Schwingungen eingestellt (Schalter S_2 geschlossen), dann D_2 (S_1 geschlossen). Werden beide Schalter geöffnet, so arbeiten die Detektoren hintereinander auf den Schwingungskreis. Die Auffindung der Resonanz beider Detektoren geschieht am einfachsten so, daß man die relative Schwingungsenergie, wie angegeben, mit dem Hilfskreis mißt und nun die Spannung solange verändert, bis der maximale Ausschlag des Strommessers vorliegt. Mit Hilfe dieser Anordnung ließ sich die Schwingungsenergie etwa verdoppeln. Von Interesse war vor allen Dingen, daß ein einwandfrei arbeitender Schwingdetektor in dieser Schaltung einen labilen Detektor stabilisierte. In dieser Schaltung lassen sich die Detektoren höher belasten als es einzeln ohne Aussetzen der Schwingungen möglich ist. Die Untersuchungen sollen fortgesetzt werden.

Für zahlreiche Anregungen und wertvolle Unterstützung bin ich Herrn Professor Herweg zu größtem Dank verpflichtet.

Anm.: Die Arbeit war in vorliegender Form größtenteils bereits 1926 durchgeführt, doch war die Veröffentlichung infolge äußerer Schwierigkeiten erst jetzt möglich.

Hannover, Institut für Hochfrequenzphysik der techn. Hochschule, 1. August 1929.

(Eingegangen 3. August 1929.)

Über den Dampfdruck der Halogenide des Thalliums und Bleis.

Von Franz Volmer.

Inhalt.

I. Einleitung.
II. Versuchsanordnung.
III. Gang der Versuche und Ergebnisse:
1. Quecksilberbromid (Prüfung und Nachweis der Zuverlässigkeit der Versuchsanordnung).
2. Thalliumchlorür.
3. Thalliumbromür.
4. Thalliumjodür.
5. Bleichlorid.
6. Bleibromid.
7. Bleijodid.
8. Die Silbersalze.
IV. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

In den letzten Jahren sind die Halogensalze der verschiedensten Metalle im Physikalischen Institut Münster auf die Aussendung von Ionen untersucht worden. Da zur Beantwortung vieler hierhergehöriger Fragen die Kenntnis des Dampfdruckes nötig ist, habe ich diese Größe für die Halogensalze des Thalliums und Bleis gemessen[1]).

II. Versuchsanordnung.

Als Methode benutzte ich die des strömenden Gases[2]). Die Anordnung ist der von L. Bolte[3]) im hiesigen Institut verwandten ähnlich. Fig. 1 zeigt den Apparat. Das U-Rohr (A), in

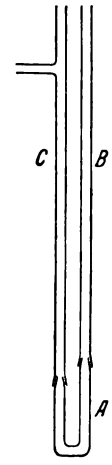


Fig. 1.

welches die zu untersuchende Substanz hineinkam, war ungefähr 7 cm lang; der äußere Durchmesser betrug 0,9 cm. Oben war es je mit einem gutem Schliff versehen, in welchen das Zu- bezw. Ableitungsrohr (B bezw. C) luftdicht paßte; zwei Stahlfedern preßten die Schliffe noch fest ineinander. Das Zuleitungsrohr war mit Silberspänen gefüllt, damit sich das durchgeleitete Gas schnell der Versuchstemperatur anpaßte. In das Ableitungsrohr wurde ein Thermoelement bis unmittelbar an das U-Rohr gebracht. Der ganze Apparat, der bei Versuchen bis zu 600° aus Jenaer Glas bestand, bei höherer Temperatur aus Quarzglas, wurde in einen etwa 70 cm langen elektrischen Ofen so eingefügt, daß sich das U-Rohr etwa in der Mitte des Ofens befand; die oben und unten freigebliebenen Stellen im Ofen wurden sorgfältig mit Asbest ausgefüllt, um den schädlichen Einfluß der Außentemperatur zu verhindern.

1) Die vorliegende Arbeit enthält den wesentlichen Inhalt meiner bei der philosoph. und naturw. Fakultät der Universität Münster eingereichten Dissertation.

2) Vgl. L. Pfaundler, Wiedemanns Ann. 63, p. 36, 1897.

3) L. Bolte in „Annalen der Physik" **72**, 565, 1923.

Digitized by Google

Als durchströmendes Gas wählte ich Stickstoff, da Luft- bezw. Sauerstoff sich mit den Salzen bei höherer Temperatur umsetzt. Dieser wurde einer Bombe entnommen und in bekannter Weise gereinigt und getrocknet. Darauf wurde er dem Zuleitungsrohr (*B*) zugeführt, wo er sich auf die gewünschte Temperatur erwärmte; er strich dann über das Salz und sättigte sich mit dessen Dämpfen. Durch das Ableitungsrohr, an dessen kälteren Stellen sich die verdampfte Substanz wieder niederschlug, wurde es von einer Mariotteschen Flasche, an der die Ausflußgeschwindigkeit des Wassers passend zur Gaszuströmung durch einen Quetschhahn reguliert werden konnte, angesaugt. Die dem durchgeleiteten Gasvolumen entsprechend ausfließende Wassermenge wurde im zuvor ausgewogenen Meßkolben aufgefangen. Damit das Gas stets unter gleichem Druck gegenüber der Atmosphäre durchströmte, wurde noch ein Quecksilbermanometer an der Mariotteschen Flasche angebracht.

Die Durchströmungsgeschwindigkeit pro Liter wurde zwischen 45—60 Minuten variiert; wie aus den Ergebnissen zu sehen ist, wurden stets recht gute Übereinstimmungen der Gewichtsdifferenzen erzielt, so daß man wohl ohne Bedenken annehmen kann, daß sich das durchgeleitete Gas stets mit der verdampfenden Substanz gesättigt hatte.

Zur Temperaturmessung diente bei Temperaturen bis zu 500° ein Chromnickel-Constantan-Element, das durch seine hohe Empfindlichkeit gute Dienste leistete, bei höheren Temperaturen wurde es durch ein Platin-Platinrhodiumelement ersetzt. Geeicht wurden die Thermoelemente mit Eis (0°), siedendem Wasser (100°) und dem Schmelzpunkt von *Bi* (271°), von *Cd* (320,9°), von *Zn* (419,4°), von $PbCl_2$ (500°), von *Sb* (630°), von *KCl* (775°) und von *NaCl* (801°).

Die Salze (pro analysi) waren von Kahlbaum oder Merck bezogen; sie wurden, bevor sie in das U-Rohr gebracht wurden, stundenlang bei 150° getrocknet.

Der benutzte Gewichtssatz wurde mit einem Normalgewicht von 50 g geeicht.

III. Gang der Versuche und Ergebnisse.

Es wurde das U-Rohr mit einigen Gramm der zuvor vom Adhäsionswasser befreiten Substanz gefüllt und gewogen; alsdann wurde der Apparat in der oben beschriebenen Weise zusammengesetzt, in den Ofen gebracht und mit der übrigen Apparatur durch Gummischlauch verbunden.

Es war nun meiner Ansicht nach vorzuziehen, ein kleineres Gasvolumen hindurchzuleiten — Niederschulte[1]) leitete gewöhnlich 10 Liter in 6 Stunden durch; allerdings waren seine höchsten Versuchstemperaturen 180° —, weil es bei den hohen Temperaturen dann leichter war, die Temperatur konstant zu halten. Es wurden daher gewöhnlich 2—5 Liter durchgeleitet. Was nun das Konstanthalten der Temperatur im Ofen anbelangt, so wurde zunächst nicht eher mit dem Durchleiten des Gases begonnen, bis der Ofen ca. 15 Minuten auf der gewünschten Temperatur geblieben war; indem dann die Temperatur alle 5 Minuten beobachtet und reguliert wurde, war es gut möglich, größere Temperaturschwankungen zu vermeiden. Es wurden bei derselben Temperatur 2—4 Versuche ausgeführt.

Um die Zuverlässigkeit meiner Versuchsanordnung zu prüfen, wurden zunächst einige Parallelmessungen zu dem von Arctowski, Stelzner und Niederschulte[1]) untersuchten $HgBr_2$ vorgenommen.

Die Beobachtungsergebnisse bringt Tab. I. In der Tabelle bedeuten:

T = die Versuchstemperatur.
b = der reduzierte Barometerstand.
t = die Temperatur des Wassers im Gasometer.
v = das im Gasometer gemessene Volumen, Luft- bezw. Stickstoff, welches über das Salz geleitet wurde (in Litern).
D = die Dauer des Versuches (in Stunden).
G = der Gewichtsverlust des Salzes im U-Rohr.
P = der mit Hilfe der Formeln von Pfaundler[2]) ($P_{Pf.}$) oder Ostwald[3]) ($P_{Ostw.}$) aus den Messungen sich ergebende Dampfdruck.

1. $HgBr_2$.

Tabelle I.

T	b	t	v	D	G	$P_{Ostw.}$	$P_{Pf.}$
105	761,18	11,5	4	3	0,0112	0,141	0,145
129	760,75	11	3	2	0,0425	0,715	0,719
148	756,9	12,5	3	2	0,1295	2,169	2,203
154	758,15	12	4	3	0,2262	2,874	2,89
172	754,6	11,5	4	2	0,5677	7,049	7,21
187	745,5	12	1	1	0,2778	13,91	14,2

Tabelle II.

T	G_{lo}	$P_{Ostw.}$	P_{Nernst}
105	0,0280	0,141	0,149
129	0,1417	0,715	0,707
148	0,4317	2,169	2,12
154	0,566	2,874	2,93
172	1,419	7,049	7,3
187	2,778	13,91	14,5

1) Vgl. Niederschulte, Inaugural-Diss. Erlangen 1903.

1) Vgl. Niederschulte, Inaugural-Diss. Erlangen 1903.

2) Vgl. L. Pfaundler, a. a. O.

3) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung phys.-chem. Messungen. Leipzig 1893, S. 135/36.

Digitized by Google

Tabelle II bringt die Werte im Mittel, auf Grund deren die Interpolation durchgeführt wurde; das geschah einmal graphisch und zweitens numerisch nach der Formel von Nernst:

$$\log p = -\frac{A}{T} + B.$$

Die Konstanten waren:

$A_1 = 4466{,}4 \quad B_1 = 10{,}968 \quad (105;\ 129)$[1])
$A_2 = 4255{,}95 \quad B_2 = 10{,}386 \quad (105;\ 172)$
$A_3 = 3999 \quad B_3 = 9{,}836 \quad (148;\ 187)$

im Mittel:

$A = 4240{,}45 \quad B = 10{,}3979.$

Tabelle II zeigt ferner, wie gut diese Formel die Versuche wiedergibt (in ihr bedeuten: G_{10} der Gewichtsverlust, auf 10 Liter bezogen, und $P_{\text{Nernst.}}$ der nach der Nernstschen Formel berechnete Dampfdruck.

Tabelle III.

T	$P_{\text{graphisch}}$	P_{Nernst}	$P_{\text{Niedersch}}$
90	0,05	0,051	0,045
100	0,095	0,106	0,09
110	0,19	0,209	0,18
120	0,39	0,405	0,31
130	0,76	0,751	0,72
140	1,38	1,34	1,33
150	2,36	2,36	2,30
160	3,95	4,02	3,65
170	6,45	6,65	6,30
180	10,45	10,7	9,80
190	15,6	—	15,86

Tabelle III enthält außer den Interpolationswerten noch zum Vergleich die von Niederschulte[2]) angegebenen Ergebnisse, die recht gut mit den meinigen übereinstimmen. Allerdings weichen meine nach den beiden Formeln berechneten Dampfdrucke etwas voneinander ab, und zwar sind die nach der Pfaundlerschen Formel berechneten Werte (vgl. Tabelle I) etwas höher[3]); bekanntlich bringt Ostwald bei der Bestimmung des durchgeleiteten Volumens noch eine Korrektion an, in dem er noch das auf die Versuchstemperatur gebrachte Volumen der verdampften Substanz berücksichtigt. Hierauf dürfte wohl die Abweichung zurückzuführen sein.

Den weiteren Berechnungen liegt daher die Formel von Ostwald zugrunde, da sie wohl wegen ihrer Korrektionen genauer ist.

1) Die Zahlen bedeuten die Versuchstemperaturen, die zur Berechnung der Konstanten dienten.
2) Vgl. Niederschulte a. a. O.
3) Vgl. L. Bolte a. a. O.

2. *TlCl.*

Die weiße Substanz schmilzt bei ca. 427° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. Bei Versuchen oberhalb des Schmelzpunktes wurden kleine Glasperlen mit der zu untersuchenden Substanz in das U-Rohr gefüllt; diese waren zuvor gut ausgewaschen und getrocknet und hatten lediglich den Zweck, die Oberfläche der zu absorbierenden Substanz zu vergrößern. Als indifferentes Gas wurde anfangs wieder Luft verwandt, doch stimmten die Versuchsergebnisse untereinander nicht überein, es traten vielmehr jene charakteristischen Kennzeichen einer Zersetzung deutlich zutage: Es nahm mit jedem folgenden Versuche bei gleicher Temperatur und ebenso mit der Erhitzungsdauer der Dampfdruck zu.

Die Versuchsdaten bringt Tab. IV.

Tabelle IV.

T	b	t	v	D	G	P
326	750,8	18	3	2¾	0,00119	0,0312
	748,92	23	5	4	0,00205	0,0329
342	758,87	22	3	2¼	0,00223	0,0589
	755,36	19	3	2½	0,00216	0,0552
	753,5	22	3	3	0,00214	0,0563
364	757,09	21	3	2¼	0,00545	0,1434
	758,16	21	3	3	0,00541	0,1421
374	756,81	19	2	1½	0,00496	0,193
	755,68	22	2	2	0,00505	0,198
	761,53	21	2½	2½	0,00623	0,194
378	761,18	23	3	2½	0,00817	0,218
	757,6	18	3	3	0,00828	0,213
392	760,5	20	2	1½	0,0083	0,323
	759,92	21,5	3	2	0,01215	0,345
404	755,81	19	2	1½	0,01304	0,507
	754,88	22	3	2¾	0,01888	0,499
	761,65	19	2	1½	0,01310	0,509
	760,8	21	4	4	0,02667	0,521
415	748,89	20	3	2¼	0,02719	0,733
	751,67	18	3	2¾	0,02762	0,717
	751,5	19	2	1½	0,01904	0,745
422	755,03	18	3	2¾	0,03533	0,913
434	752,7	20	2	2	0,03313	1,301
	753,6	18	2	1½	0,03507	1,363
450	757,35	20	2	1½	0,05741	2,225
462	753,35	19	2	2	0,08438	3,334
	753,84	20	2	1½	0,08148	3,161

Die Mittelwerte, die zur Interpolation dienten, zeigt Tabelle V.

Digitized by Google

Tabelle V.

T	G_{10}	POstw.	PNernst.
326	0,00405	0,0321	0,0293
342	0,00725	0,0568	0,0565
364	0,01821	0,1428	0,13
374	0,02499	0,1953	0,19
378	0,02741	0,2158	0,22
392	0,04268	0,334	0,355
404	0,06502	0,5073	0,534
415	0,09262	0,733	0,765
422	0,11788	0,913	0,92
434	0,1705	1,33	1,38
450	0,2871	2,23	2,21
462	0,4147	3,25	3,12

Die Konstanten waren:

$A_1 = 6447{,}18 \quad B_1 = 9{,}2381 \quad (342;\ 378)$
$A_2 = 6851{,}90 \quad B_2 = 9{,}8596 \quad (378;\ 462)$
$A_3 = 6385{,}4 \quad B_3 = 9{,}1785 \quad (364;\ 450)$

$A = 6561{,}16 \quad B = 9{,}4191.$

In Tabelle VI sind die Interpolationswerte zusammengestellt.

Tabelle VI.

T	Pgraphisch.	PNernst
320	0,025	0,023
330	0,0375	0,0346
340	0,052	0,052
350	0,08	0,0775
360	0,121	0,113
370	0,172	0,165
380	0,226	0,236
390	0,314	0,334
400	0,44	0,468
410	0,635	0,649
420	0,855	0,895
430	1,17	1,22
440	1,61	1,65
450	2,23	2,21
460	3,15	2,95
470	4,25	3,9

3. *TlBr.*

Tabelle VII.

T	b	t	v	D	G	POstw.
335	757,12	22,5	4	3	0,001634	0,0273
354	756,45	24	4	4	0,00318	0,053
	757	23	3	2½	0,00258	0,057
369	753,85	25	3	2¾	0,004563	0,102
	753,46	25	4	3	0,00651	0,107
386	754,8	23	4	2	0,01258	0,211
	752,59	23	3	3	0,00901	0,203
	755,67	23	2	1½	0,006465	0,216
401	756,45	24	4	3	0,01996	0,331
	757,38	21	2	1½	0,01824	0,339

Tabelle VII (Fortsetzung).

T	b	t	v	D	G	POstw.
419	758,96	22	3	2¼	0,02709	0,614
	755,25	20	3	3¾	0,02655	0,584
	755,53	22	2	1½	0,01836	0,610
440	759,92	21	3	2¼	0,0507	1,113
	759,9	21	2	1½	0,03244	1,071
459	755,7	21	4	4	0,12366	2,033
	756,21	21	2	1½	0,06297	2,086
474	760,15	20	2	1½	0,10946	3,547
	760,8	20	4	3	0,22422	3,646

Auch hier wurden oberhalb des Schmelzpunktes Perlen benutzt.

Tabelle VIII.

T	G_{10}	POstw.	PNernst
335	0,00439	0,0273	0,026
354	0,00824	0,0543	0,056
369	0,01516	0,105	0,10
386	0,03127	0,210	0,193
401	0,05056	0,335	0,330
419	0,09018	0,603	0,61
440	0,1656	1,092	1,20
459	0,3120	2,06	2,15
474	0,5539	3,59	3,4

Hieraus wurden die Konstanten berechnet:

$A_1 = 7009{,}35 \quad B_1 = 9{,}93925 \quad (369;\ 474)$
$A_2 = 6847{,}65 \quad B_2 = 9{,}65913 \quad (354;\ 459)$

$A = 6928{,}5 \quad B = 9{,}79919.$

Tabelle IX.

T	Pgraph.	PNernst
330	0,026	0,021
340	0,035	0,0326
350	0,048	0,0477
360	0,074	0,0715
370	0,11	0,106
380	0,165	0,155
390	0,24	0,224
400	0,33	0,32
410	0,445	0,452
420	0,642	0,634
430	0,84	0,88
440	1,08	1,20
450	1,53	1,65
460	2,14	2,29
470	3,1	2,98
480	4,15	3,98

4. *TlJ.*

TlJ ist dimorph-enantiotrop, schmilzt bei ca. 439° zu einer schwarzen Flüssigkeit, die beim

Digitized by Google

Erkalten kristallinisch erstarrt. Unterhalb 168° ist es gelb in rhombischer, oberhalb rot in regulärer Form beständig. Bei Versuchen oberhalb der Schmelztemperatur wurde das U-Rohr nach jedem Versuch infolge der spontanen Volumveränderung, die beim Passieren des Umwandlungspunktes eintrat, durch Rißbildung beschädigt. Die Wägungen konnten aber trotzdem einwandfrei ausgeführt werden.

Tabelle X.

T	b	t	v	D	G	$P_{Ostw.}$
339	760,68	24	5	4	0,002577	0,0296
352	760,36	25	4	3	0,00349	0,0482
371	753,63	26	5	4	0,00907	0,1064
	750,84	23	3	3	0,005295	0,1025
386	749,55	25,5	3	2¼	0,0096	0,184
	750,23	22	3	3	0,00904	0,175
397	749,98	23	4	3	0,01762	0,255
	750,64	23	2	1½	0,00897	0,258
	750,9	24,5	3	3	0,01399	0,254
404	758,5	22	3	2¼	0,01663	0,316
	748,39	19	3	3	0,01709	0,324
	756,13	23	2	1½	0,01064	0,307
420	748,6	21	3	2¾	0,02966	0,568
	758,5	20	5	4	0,04897	0,5532
	758,62	20	2	2	0,01926	0,542
439	749,3	20	3	2¼	0,04934	0,938
	748,1	20	3	3	0,05111	0,974
449	755,71	24	2	2	0,04466	1,31
	759,9	24	2	1½	0,04394	1,26
465	760,51	25	2	2	0,07495	2,14
473	765,04	22	2	1½	0,09999	2,80
	764,35	24	2	2	0,10139	2,87

Tabelle XI.

T	G_{10}	$P_{Ostw.}$	P_{Nernst}
339	0,00515	0,0296	0,0287
352	0,00912	0,0482	0,0486
371	0,01789	0,104	0,10
386	0,03106	0,179	0,174
397	0,04429	0,2555	0,256
404	0,0552	0,315	0,325
420	0,0977	0,555	0,556
439	0,1674	0,956	1
449	0,2215	1,286	1,35
465	0,3748	2,143	2,15
473	0,5035	2,84	2,75

Hieraus ergeben sich die Konstanten:

$A_1 = 6834{,}45 \quad B_1 = 9{,}61443 \quad (371;\ 473)$
$A_2 = 6726{,}68 \quad B_2 = 9{,}4453 \quad (352;\ 465)$
$A_3 = 6634{,}63 \quad B_3 = 9{,}29845 \quad (352;\ 449)$
$A = 6731{,}92 \quad B = 9{,}45606.$

Tabelle XII.

T	$P_{graph.}$	P_{Nernst}
330	0,022	0,02
340	0,031	0,03
350	0,044	0,0448
360	0,068	0,0665
370	0,098	0,0971
380	0,143	0,140
390	0,203	0,20
400	0,275	0,284
410	0,37	0,399
420	0,55	0,556
430	0,74	0,76
440	0,98	1,03
450	1,35	1,39
460	1,75	1,87
470	2,6	2,49
480	3,75	3,4

5. $PbCl_2$.

Bei Versuchen oberhalb der Schmelztemperatur schlug sich (wie auch später beim $PbBr_2$) die vom Gas mitgeführte Substanz in unmittelbarer Nähe des Schliffes, der U-Rohr und Ableitungsrohr miteinander verband, nieder, um hier dann zu schmelzen und beim Erkalten die

Fig. 2.

Schliffe fest aneinanderzukitten; es war deshalb zunächst schwierig, überhaupt die Schliffe frei zu bekommen, was nur durch Erwärmen auf die Schmelztemperatur der untersuchten Substanz gelang, und wurden weiterhin alle Werte wegen der anhaftenden Substanz illusorisch. Deshalb wurde das U-Rohr wie folgt verändert (Fig. 2): Der eine Schliff und das Ableitungsrohr wurden fortgelassen und der Schenkel des U-Rohres, der somit frei geworden war, seitlich umgebogen, um die Substanz vor etwaigen Verunreinigungen zu

Digitized by Google

schützen. Damit kam auch die Mariottesche Flasche in Wegfall; es konnte infolgedessen das durchgeleitete Gasvolumen nur noch im Gasometer gemessen werden. Um nachzuprüfen, ob diese Änderung irgendwelchen Einfluß haben könnte, wurden einige Versuche mit der geänderten Apparatur wiederholt. Doch stimmten diese mit den früheren überein.

Tabelle XIII.

T	b	t	v	D	G	$P_{Ostw.}$
435	757,03	22	4	3	0,00149	0,0254
	755,84	22,5	5	4	0,00193	0,0265
447	755,84	21	4	4	0,00218	0,0369
	754,4	20	4	3	0,00204	0,0345
457	756,68	17,5	2½	2½	0,002067	0,0430
	758,81	19	3	3	0,00245	0,0418
	758,33	16,5	3	3	0,00252	0,0435
478	755,25	20,5	3	3	0,00435	0,098
	756,36	22	4	3	0,00453	0,1025
493	756,44	18	3	2¼	0,00689	0,15
	756,43	20	3	3	0,00723	0,1612
510	752,29	16,5	4	3	0,01802	0,299
	760,15	17	3⅓	3	0,01495	0,305
516	753,84	20	5	4	0,02647	0,358
	754,08	21	2	2	0,01058	0,3593
525	740,75	18,5	3	3	0,02221	0,494
	743,51	17	3	2¾	0,02209	0,498
543	755,7	20	4	3	0,05140	0,864
	754,6	16,5	3	1¾	0,03734	0,824
562	751,36	18	2	2	0,04168	1,432
578	759,28	17	2	2	0,06371	2,09
	746,36	18	2	2	0,06566	2,20
592	747,36	19	2	1½	0,09348	3,071
	746,83	20	1	1	0,04862	3,281

Die Hauptwerte im Mittel gibt Tabelle XIV.

Tabelle XIV.

T	G_{10}	$P_{Ostw.}$	P_{Nernst}
435	0,00380	0,026	0,020
447	0,00528	0,0357	0,0299
457	0,00828	0,0429	0,0418
478	0,01475	0,10	0,097
493	0,02353	0,155	0,152
510	0,04519	0,302	0,27
516	0,05287	0,359	0,33
525	0,07383	0,446	0,44
543	0,1265	0,844	0,76
562	0,2084	1,423	1,30
578	0,3235	2,15	2,05
592	0,4768	3,18	3

Es wurden bestimmt:

$A_1 = 8850{,}8 \quad B_1 = 10{,}8913 \quad (478; 578)$
$A_2 = 8484{,}69 \quad B_2 = 10{,}3374 \quad (447; 543)$

$A = 8667{,}75 \quad B = 10{,}4929.$

Tabelle XV.

T	$P_{graph.}$	P_{Nernst}
440	0,028	0,023
450	0,037	0,032
460	0,05	0,047
470	0,076	0,068
480	0,106	0,096
490	0,146	0,136
500	0,213	0,191
510	0,302	0,27
520	0,413	0,365
530	0,595	0,502
540	0,79	0,68
550	1,04	0,94
560	1,35	1,23
570	1,72	1,63
580	2,25	2,16
590	2,95	2,85
600	3,85	3,7

6. $PbBr_2$.

Da sich die Substanz, wie Versuche zeigten, am Licht zersetzt[1]), wurde sie sorgfältig vor Licht geschützt. Die Versuchsergebnisse bringt Tabelle XVI.

Tabelle XVI.

T	b	t	v	D	G	$P_{Ostw.}$
411	758,03	20,5	4	3	0,00278	0,0356
426	752,78	20	4	4	0,00488	0,0628
438	741,45	20	3	3	0,00568	0,0989
	747,3	20	3	2¼	0,00580	0,0981
452	755,89	15	3	2½	0,00908	0,149
	754,22	16,5	3	3	0,00892	0,152
467	756,62	19	4	4	0,020	0,255
	759,21	17,5	3	3	0,01504	0,241
	761,47	16	3	2¼	0,01541	0,256
483	766,13	18,5	3	2½	0,02541	0,4235
495	750,63	18	3	3	0,03507	0,589
	761,5	18	3	2¼	0,0361	0,597
521	761,15	16,5	3	2½	0,07164	1,188
	751,66	19	2	2	0,0463	1,18
540	745,83	19	3	3	0,116	2,01
	745,23	20	3	2½	0,119	1,974
562	754,41	18,5	2	2	0,1412	3,55
568	759,28	19	2	1½	0,1676	4,18

1) Vgl. R. S. Norris, Am. Chem. **17**, 189 II. 1895.

Digitized by Google

Tabelle XVII.

T	G_{10}	$P_{Ostw.}$	P_{Nernst}
411	0,00710	0,0356	0,036
426	0,01222	0,0628	0,0625
438	0,01915	0,0985	0,095
452	0,02998	0,150	0,146
467	0,0585	0,251	0,242
483	0,0847	0,432	0,395
495	0,1186	0,594	0,565
521	0,2351	1,18	1,165
540	0,3916	1,99	1,935
562	0,706	3,55	3,37
568	0,8381	4,18	3,9

Als Konstanten wurden berechnet:

$A_1 = 7433{,}5 \quad B_1 = 9{,}42414 \quad (438;\ 562)$
$A_2 = 7449{,}7 \quad B_2 = 9{,}45310 \quad (426;\ 521)$

$A = 7441{,}1 \quad B = 9{,}43862.$

Tabelle XVIII.

T	$P_{graph.}$	P_{Nernst}
410	0,034	0,035
420	0,05	0,05
430	0,072	0,0715
440	0,105	0,10
450	0,142	0,140
460	0,193	0,191
470	0,281	0,265
480	0,395	0,36
490	0,525	0,515
500	0,688	0,645
510	0,91	0,87
520	1,17	1,135
530	1,54	1,49
540	2	1,98
550	2,58	2,50
560	3,36	3,2
570	4,38	4,1

7. PbJ_2.

Die pomeranzengelbe Substanz schmilzt bei 383 ∓ 5^0 unter reichlicher Entwicklung von Joddampf zu einer rotbraunen bis dunkelvioletten Flüssigkeit[1]).

Bei der Untersuchung hatten sich im Ableitungsrohr Jodkristalle niedergeschlagen, die eine Zersetzung augenscheinlich machten; es war deshalb aussichtslos, rekapitulierbare Werte zu erhalten.

8. Die Silbersalze.

Das körnige, pulverförmige $AgCl$ schmilzt bei 455^0 zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten nach dem Schmelzen unter beträchtlicher Volumvergrößerung zu einer hornähnlichen Masse erstarrt, wobei das U-Rohr meistens beschädigt wurde. Da sich bei 600^0 noch kein nennenswerter Dampfdruck einstellte, wurden die Versuche mit einem Quarzapparat auf 750^0 ausgedehnt — jetzt wurde das U-Rohr regelmäßig zersprengt (der geringe Ausdehnungskoeffizient des Quarzglases gegenüber dem des Jenaerglases spielt dabei wohl auch eine Rolle).

Die Versuche zeigen, daß die angewandte Methode für diese Substanz unbrauchbar ist. v. Wartenberg hat die Dampfdrucke bei bedeutend höheren Temperaturen gemessen[1]).

$AgBr$ wurde mit KBr aus einer $AgNO_3$-Lösung als gelblicher Niederschlag gefällt und unter Lichtabschluß ausgewaschen.

Bis 750^0 war der Dampfdruck nicht zu messen; bei noch höheren Temperaturen zersetzt es sich, wie v. Wartenberg[2]) festgestellt hat. Daher wurden die Versuche abgebrochen.

Auch AgJ zersetzt sich nach v. Wartenberg bei höherer Temperatur. Von einer Untersuchung dieses Stoffes wurde daher aus diesen und anderen Gründen, die schon bei TlJ und $AgCl$ erörtert wurden, abgesehen.

IV. Zusammenfassung.

Es waren nach der Strömungsmethode die Dampfdrucke der Halogene des Thalliums, Bleis und Silbers zu messen.

Von $TlCl$, $TlBr$, TlJ, $PbCl_2$ und $PbBr_2$ ließen sie sich in einer Stickstoffatmosphäre einwandfrei messen, während das PbJ_2 sich selbst im sonst so indifferenten Stickstoff zersetzte. Der Dampfdruck der Silbersalze ist bis 750^0 noch derart gering, daß keine Messung mit meiner Methode möglich war. Bei höheren Temperaturen zersetzen sich die Silbersalze.

Vorliegende Arbeit wurde im Phys. Institut Münster vom 15. April 1927 bis 15. Februar 1928 fertiggestellt. Auch an dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Schmidt, meinen herzlichen Dank aussprechen.

1) Gmelin — Kraut — Friedhelm — Peters, Handb. d. Anorg. Chem. IV II, S. 383.

1) Siehe Landolt-Börnstein, Ergänzungsband, S. 724.

2) v. Wartenberg, Zeitschr. f. physik. Chem. **184**, 1. u. 2. Heft, III, p. 41.

(Eingegangen 25. Juli 1929.)

Digitized by Google

Materiewellen- und Lichtquantenbrechung.

Von Hans Bauer.

I. Die von mir in einer früheren Mitteilung[1]) angestellten Betrachtungen über die Brechung der Materiewellen haben in ihrer Anwendung auf die Lichtquanten (Photonen) zu einem von den optischen Ergebnissen abweichenden Dispersionsgesetz geführt. Es ergab sich — siehe die dortige Formel (30) bzw. (30′) — eine lineare Zunahme des Brechungsquotienten n^* mit zunehmender reziproker Frequenz ν^* bzw. mit zunehmender Wellenlänge λ^*, während die Erfahrungen der Optik im allgemeinen eine Abnahme desselben mit wachsender Wellenlänge lehren, die übrigens in vielen Fällen (z. B. bei Wasser, Alkohol, Äther usw.) so gering ist, daß angenähert von Dispersionsfreiheit gesprochen werden kann. Dieses abweichende Ergebnis hat darin seinen Grund, daß der zur Erklärung der Elektronenbeugung an Kristallen geeignete Ansatz für die potentielle Energie — sie ist a. a. O., mit $\overline{V}$ bzw. $\overline{V}^*$ bezeichnet, als von der Frequenz unabhängig vorausgesetzt und erscheint so als reine Materialkonstante — auch auf die Lichtquanten übertragen wurde. Ein solches Vorgehen muß bei näherer Betrachtung Bedenken erregen, da die offenbar von den elektrischen Atomfeldern herrührende potentielle Energie für Elektronen, die auch bei ungleicher Gesamtenergie stets dieselbe Ladung $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. E. tragen, sehr wohl im Mittel konstant sein kann, indes von einer potentiellen Energie elektrostatischen Ursprungs bei den ladungsfreien Photonen überhaupt nicht die Rede sein kann. Diese muß vielmehr aus einer anderen Quelle stammen. Da liegt es nun nahe, die von den Atomfeldern des Mediums auf die Lichtquanten ausgeübten Kräfte von solcher Beschaffenheit anzunehmen, daß sie nach Art der Schwerkraft auf die Masse der Teilchen wirken.

Um daher die folgende Untersuchung in gleicher Weise auf elektrisch geladene wie auf unelektrische Teilchen erstrecken zu können, wollen wir uns die potentielle Energie $W_{\text{pot.}}$ aus zwei Bestandteilen, einem elektrischen, in erster Näherung konstanten W_e und einem von der Masse des Teilchens abhängigen W_m, zusammengesetzt denken. Bezeichnen wir die elektrische Ladung des Teilchens mit e, so können wir den ersten in der Form schreiben:

$$W_e = e\,V_e, \tag{1}$$

wobei V_e das in erster Näherung konstante elektrische Potential bedeutet. Um zu einer entsprechenden Darstellung von W_m zu gelangen, überlegen wir uns zunächst, daß die Gesamtenergie

$$W = h\,\nu \tag{2}$$

eines Wellenpaketes mit der Frequenz ν und der Masse m aus der relativistischen Energie $m\,c^2$ und der potentiellen Energie $W_{\text{pot.}}$ nach der Formel

$$W = m\,c^2 + W_{\text{pot.}} = m\,c^2 + W_e + W_m \tag{3}$$

aufgebaut ist. Im feldfreien Vakuum verschwindet der zweite Bestandteil $W_{\text{pot.}}$ und wir schließen aus (2) und (3), daß die Masse des Teilchens daselbst gleich $\frac{h\nu}{c^2}$ wird. Demgemäß wollen wir für W_m den folgenden Ansatz machen:

$$W_m = \frac{h\nu}{c^2} \cdot V_m(\nu), \tag{4}$$

in dem $V_m(\nu)$ das Potential der auf die Masse wirkenden Atomkräfte darstellt, von dem wir annehmen wollen, daß es in noch näher zu bestimmender Weise von der Frequenz ν abhängig sei. Es ergibt sich so für die Gesamtenergie des Wellenpaketes die Darstellung:

$$W = h\nu = m c^2 + e V_e + \frac{h\nu}{c^2} \cdot V_m(\nu). \tag{5}$$

Zur Bestimmung der Wellengeschwindigkeit u und der Gruppengeschwindigkeit v des Wellenpaketes bedienen wir uns einerseits der wellenmechanischen Invariante

$$m\,v\,u = W = h\,\nu, \tag{6}$$

andererseits der für ein dispergierendes Mittel gültigen Differentialgleichung:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{u} - \frac{\nu}{u^2}\frac{du}{d\nu}. \tag{7}$$

Durch Division von (5) durch (6) erhalten wir zunächst:

$$\frac{c^2}{u\nu} + \frac{e V_e}{h\nu} + \frac{V_m(\nu)}{c^2} = 1. \tag{8}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung entfernen wir v aus (7) und finden so für u allein die Differentialgleichung:

$$\frac{c^2}{u^2} - \frac{c^2\,\nu}{u^3}\frac{du}{d\nu} = 1 - \frac{e V_e}{h\nu} - \frac{V_m(\nu)}{c^2}, \tag{9}$$

die wir in der Form schreiben können:

$$\frac{d}{d\nu}\left(\frac{c^2}{u^2}\right) + \frac{2}{\nu}\cdot\frac{c^2}{u^2} - \frac{2}{\nu}\left(1 - \frac{e V_e}{h\nu} - \frac{V_m(\nu)}{c^2}\right) = 0. \tag{9′}$$

1) Über Zerstreuung und Brechung der Materiewellen. Physik. Zeitschr. **30**, 139—142, 1929. Zerstreuung ist dort im Sinne von Farbenzerstreuung (Dispersion) zu verstehen.

Digitized by Google

Ihr allgemeines Integral lautet:

$$\frac{c^2}{u^2} = \frac{1}{\nu^2}\left[C + 2\int^{\nu}\left(1 - \frac{eV_e}{h\nu} - \frac{V_m(\nu)}{c^2}\right)d\nu\right]$$

oder

$$\frac{c^2}{u^2} = 1 - \frac{2eV_e}{h\nu} + \frac{C}{\nu^2} - \frac{2}{c^2\nu^2}\int^{\nu}\nu V_m(\nu)\,d\nu,$$

C = Int.-Konst. (10)

Die zugehörige Lösung für v erhalten wir mit Heranziehung von (8) in der Form:

$$\frac{v^2}{c^2} = \frac{1 - \frac{2eV_e}{h\nu} + \frac{C}{\nu^2} - \frac{2}{c^2\nu^2}\int^{\nu}\nu V_m(\nu)\,d\nu}{\left(1 - \frac{eV_e}{h\nu} - \frac{V_m(\nu)}{c^2}\right)^2}. \quad (11)$$

Für den Fall $V_m = 0$ gehen die Lösungen (10) und (11) in die entsprechenden Gleichungen (7′) und (8′) der eingangs erwähnten Abhandlung über, wenn wir noch beachten, daß die dort mit V bezeichnete Größe mit unserem durch (1) definierten Werte W_e identisch ist.

Wir haben noch die Integrationskonstante C zu bestimmen. Zu diesem Behufe wenden wir unsere Formeln auf das Vakuum an. Die darauf bezüglichen Größen mögen durch Fettdruck gekennzeichnet sein. Wir wollen annehmen, daß daselbst keinerlei Kraftfelder vorhanden seien, und demgemäß

$$\boldsymbol{V}_e = \boldsymbol{V}_m = 0 \quad (12)$$

setzen. Aus (10) und (11) folgt sodann:

$$\frac{c^2}{\boldsymbol{u}^2} = \frac{\boldsymbol{v}^2}{c^2} = 1 + \frac{C}{\nu^2}, \quad (13)$$

ferner aus (5)

$$\boldsymbol{m} = \frac{h\nu}{c^2}. \quad (14)$$

Hierzu berechnen wir die Ruhmasse $\boldsymbol{m}_0$ mit Hilfe der relativistischen Massenformel:

$$\boldsymbol{m}_0 = \boldsymbol{m}\sqrt{1 - \frac{\boldsymbol{v}^2}{c^2}}. \quad (15)$$

Durch Quadrieren von (15) und Einsetzen von (13) und (14) erhalten wir:

$$\boldsymbol{m}_0^2 = \frac{h^2\nu^2}{c^4}\cdot\left(-\frac{C}{\nu^2}\right) = -\frac{h^2C}{c^4}$$

oder

$$C = -\frac{\boldsymbol{m}_0^2c^4}{h^2}, \quad (16)$$

womit die gesuchte Bedeutung von C gefunden ist. Die Eintragung dieses Wertes in die Formeln (10) und (11) ergibt:

$$\frac{c^2}{u^2} = 1 - \frac{2eV_e}{h\nu} - \frac{\boldsymbol{m}_0^2c^4}{h^2\nu^2} - \frac{2}{c^2\nu^2}\int^{\nu}\nu V_m(\nu)\,d\nu \quad (17)$$

und

$$\frac{v^2}{c^2} = \frac{1 - \frac{2eV_e}{h\nu} - \frac{\boldsymbol{m}_0^2c^4}{h^2\nu^2} - \frac{2}{c^2\nu^2}\int^{\nu}\nu V_m(\nu)\,d\nu}{\left(1 - \frac{eV_e}{h\nu} - \frac{V_m(\nu)}{c^2}\right)^2}. \quad (18)$$

Für das Vakuum folgt in gleicher Weise aus (13):

$$\frac{c^2}{\boldsymbol{u}^2} = \frac{\boldsymbol{v}^2}{c^2} = 1 - \frac{\boldsymbol{m}_0^2c^4}{h^2\nu^2}. \quad (19)$$

Die Masse m des im Medium bewegten Teilchens entnehmen wir aus (5):

$$m = \frac{h\nu}{c^2}\left(1 - \frac{eV_e}{h\nu} - \frac{V_m(\nu)}{c^2}\right) \quad (20)$$

und berechnen die zugehörige Ruhmasse m_0 durch sinngemäße Anwendung der Massenformel (15) mit Benützung von (18) und (20):

$$m_0^2 = m^2\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) = \frac{h^2\nu^2}{c^4}\left[\frac{\boldsymbol{m}_0^2c^4 + e^2V_e^2}{h^2\nu^2} - \frac{2V_m(\nu)}{c^2}\left(1 - \frac{2eV_e}{h\nu} - \frac{V_m(\nu)}{2c^2}\right) + \frac{2}{c^2\nu^2}\int^{\nu}\nu V_m(\nu)\,d\nu\right]$$

oder

$$m_0^2 = \boldsymbol{m}_0^2 + \frac{e^2V_e^2}{c^4} - \frac{2h^2\nu^2V_m(\nu)}{c^6}\left(1 - \frac{2eV_e}{h\nu} - \frac{V_m(\nu)}{2c^2}\right) + \frac{2h^2}{c^6}\int^{\nu}\nu V_m(\nu)\,d\nu. \quad (21)$$

Es erübrigt sich noch die Berechnung des Brechungsquotienten n für den Eintritt des Wellenpaketes aus dem Vakuum in das betrachtete Mittel. Seine Definition ist durch

$$n = \frac{\boldsymbol{u}}{u} \quad (22)$$

gegeben. Unter der Voraussetzung gleichbleibender Frequenz ν erhalten wir durch Division von (17) durch (19):

$$n^2 = 1 - 2\,\frac{\frac{eV_e}{h\nu} + \frac{1}{c^2\nu^2}\int^{\nu}\nu V_m(\nu)\,d\nu}{1 - \frac{\boldsymbol{m}_0^2c^4}{h^2\nu^2}}. \quad (23)$$

Damit haben wir das allgemeine Dispersionsgesetz gefunden, das Materie- und Licht-

Digitized by Google

wellen zugleich umfaßt. In ihm ist die Funktion $V_m(\nu)$ noch unbestimmt. Um sie festzulegen, suchen wir unmittelbar Anschluß an die Optik.

II. Wir wenden uns aus diesem Grunde sogleich zu dem besonders wichtigen Sonderfall der

Lichtquanten (Photonen).

Diese sind durch zwei Merkmale gekennzeichnet. Erstens tragen sie keine elektrische Ladung, daher ist für sie

$$e^* = 0. \tag{24}$$

Zweitens ist ihre stoffliche Natur durch das Verschwinden der Ruhmasse im Vakuum ausgezeichnet, also gilt für sie:

$$m_0^* = 0. \tag{25}$$

Ein beigesetztes Sternchen soll im folgenden alle auf Lichtquanten bezüglichen Größen hervorheben.

Betrachten wir zunächst die Photonen im Vakuum, so schließen wir aus Formel (19) im Hinblick auf (25), daß

$$u^* = v^* = c \tag{26}$$

wird in Übereinstimmung mit der bekannten Tatsache, daß sich im Vakuum das Licht dispersionsfrei mit der Geschwindigkeit $c = 3.10^{10}$ cm/sec. fortpflanzt. Die Masse eines Lichtquants beträgt daselbst zufolge (14):

$$m^* = \frac{h\nu}{c^2}. \tag{27}$$

Für den Eintritt eines Photons aus dem Vakuum in ein Medium mit dem Potential $V_m(\nu)$ entnehmen wir aus (23) mit Rücksicht auf (24) und (25) das Dispersionsgesetz:

$$n^{*2} = 1 - \frac{2}{c^2\nu^2}\int^{\nu} \nu V_m(\nu)\, d\nu, \tag{28}$$

das wir nun zur Bestimmung der noch unbekannten Funktion $V_m(\nu)$ der Lommel-Wüllnerschen Dispersionsformel gegenüberstellen wollen. Indem wir der Einfachheit halber bloß einen einzigen Absorptionsstreifen bei der Frequenz $\bar{\nu}$ annehmen, können wir diese in der Form schreiben:

$$n^{*2} = 1 + \frac{A\bar{\nu}^2}{\bar{\nu}^2 - \nu^2} \cdot ^{1}) \tag{29}$$

Dabei steht die Konstante A mit dem Brechungsquotienten n_0^* für sehr kleine Frequenzen (lim $\nu \to 0$) in dem einfachen Zusammenhang:

$$A = n_0^{*2} - 1, \tag{30}$$

während für sehr große Frequenzen (lim $\nu \to \infty$) $n_\infty^* = 1$ wird im Einklang mit der Tatsache, daß der Brechungsquotient der Röntgenstrahlen nur verschwindend wenig vom Werte 1 abweicht. Durch Vergleich von (28) mit (29) erhalten wir als Bestimmungsgleichung für $V_m(\nu)$:

$$\int^{\nu} \nu V_m(\nu)\, d\nu = -\frac{Ac^2\bar{\nu}^2}{2} \cdot \frac{\nu^2}{\bar{\nu}^2 - \nu^2}, \tag{31}$$

woraus durch Differentiation die gesuchte Lösung folgt:

$$V_m(\nu) = -\frac{Ac^2\bar{\nu}^4}{(\bar{\nu}^2 - \nu^2)^2} = -\frac{Ac^2}{\left(1 - \frac{\nu^2}{\bar{\nu}^2}\right)^2}. \tag{32}$$

Insbesondere finden wir als Grenzwert für sehr kleine Frequenzen:

$$V_m^0 = V_m(0) = -Ac^2 = -c^2(n_0^{*2} - 1) \tag{33}$$

mit Berücksichtigung von (30). Wir können nunmehr den Gleichungen (28) und (29) sowie (32) die Form geben:

$$n^{*2} = 1 - \frac{V_m^0}{c^2} \cdot \frac{\bar{\nu}^2}{\bar{\nu}^2 - \nu^2} = 1 - \frac{V_m^0}{c^2\left(1 - \frac{\nu^2}{\bar{\nu}^2}\right)}, \tag{34}$$

$$V_m(\nu) = \frac{V_m^0}{\left(1 - \frac{\nu^2}{\bar{\nu}^2}\right)^2}. \tag{35}$$

Fig. 1 zeigt den Verlauf von n^* und $\frac{V_m}{V_m^0}$ als Funktionen von ν.

Die den Lichtquanten im Medium zukommende Wellen- und Gruppengeschwindigkeit (u^* und v^*) errechnen wir aus den Formeln (17) und (18) mit Hilfe von (31), (33) und (35) unter Beachtung von (24) und (25):

$$u^* = \frac{c}{n^*} = \frac{c}{\sqrt{1 - \frac{V_m^0}{c^2\left(1 - \frac{\nu^2}{\bar{\nu}^2}\right)}}}, \tag{36}$$

$$v^* = c\,\frac{\sqrt{1 - \frac{V_m^0}{c^2\left(1 - \frac{\nu^2}{\bar{\nu}^2}\right)}}}{1 - \frac{V_m^0}{c^2\left(1 - \frac{\nu^2}{\bar{\nu}^2}\right)^2}}. \tag{37}$$

Ihre Masse ergibt sich durch sinngemäße Anwendung der Formel (20) im Vereine mit (35):

$$m^* = \frac{h\nu}{c^2}\left[1 - \frac{V_m^0}{c^2\left(1 - \frac{\nu^2}{\bar{\nu}^2}\right)^2}\right]. \tag{38}$$

1) Dieser Ausdruck erscheint als Sonderfall der allgemeineren Formel:

$$n^{*2} = 1 + \frac{A\nu^2 + B\nu^2}{\bar{\nu}^2 - \nu^2} \text{ für } B = 0. \tag{29'}$$

Digitized by Google

Die zugehörige Ruhmasse folgern wir in gleicher Weise aus (21) und finden:

$$m_0^* = \frac{h\nu}{c^2}\sqrt{\frac{V_m^0}{c^2\left(1-\frac{\nu^2}{\bar{\nu}^2}\right)} - \frac{V_m^0}{c^2\left(1-\frac{\nu^2}{\bar{\nu}^2}\right)^2}\left[2 - \frac{V_m^0}{c^2\left(1-\frac{\nu^2}{\bar{\nu}^2}\right)^2}\right]}. \tag{39}$$

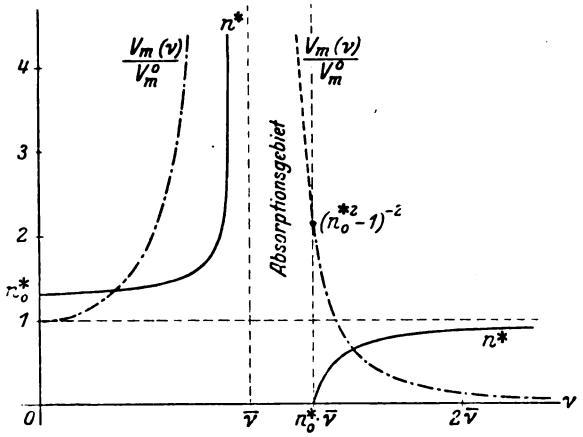


Fig. 1. Brechungsquotient n^* und $\frac{V_m(\nu)}{V_m^0}$ als Funktionen der Frequenz ν.

In den Fig. 2 und 3 ist der eigenartige Verlauf der Funktionen $\frac{u^*}{c}$ und $\frac{v^*}{c}$ bzw. $\frac{m^*}{m^*}$ und $\frac{m_0^*}{m^*}$ zur Darstellung gebracht.

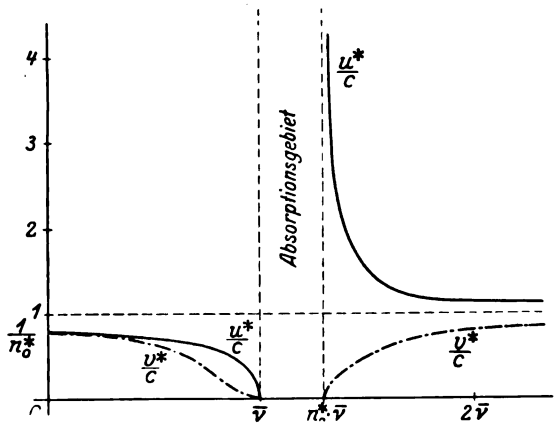


Fig. 2. Wellengeschwindigkeit u^* und Gruppengeschwindigkeit v^*, gemessen in Einheiten der Vakuumlichtgeschwindigkeit c, als Funktionen der Frequenz ν.

Besonderes Interesse nimmt der Grenzfall sehr kleiner Frequenzen

$$\nu << \bar{\nu}$$

in Anspruch. Für diesen erhalten wir aus (36) und (37) als Näherungswerte:

$$u^* \sim v^* \sim \frac{c}{\sqrt{1 - \frac{V_m^0}{c^2}}}. \tag{40}$$

Dieses Ergebnis besagt, daß auch im Medium in erster Näherung Dispersionsfreiheit besteht, worauf schon in der Einleitung hingewiesen wurde[1]). Aus (38) und (39) berechnen wir ebenso die Photonenmasse

$$m^* \sim \frac{h\nu}{c^2}\left(1 - \frac{V_m^0}{c^2}\right) \tag{41}$$

und dazu die Ruhmasse

$$m_0^* \sim \frac{h\nu}{c^2}\sqrt{-\frac{V_m^0}{c^2}\left(1 - \frac{V_m^0}{c^2}\right)}. \tag{42}$$

Damit m_0^* reell sei und zugleich $v^* < c$ bleibe, wie es die spezielle Relativitätstheorie verlangt, muß — so schließen wir aus (42) und (40) —

$$V_m^0 < 0 \tag{43}$$

sein.

Dies bedeutet, daß die Lichtquanten gegenüber dem Vakuum durch die Atomkräfte des Mediums zufolge (41) bzw. (38) eine Vergrößerung ihrer Masse m^* und damit auch ihrer relativistischen Energie m^*c^2 erfahren, während ihre Geschwindigkeit v^* gemäß (40) bzw. (37)

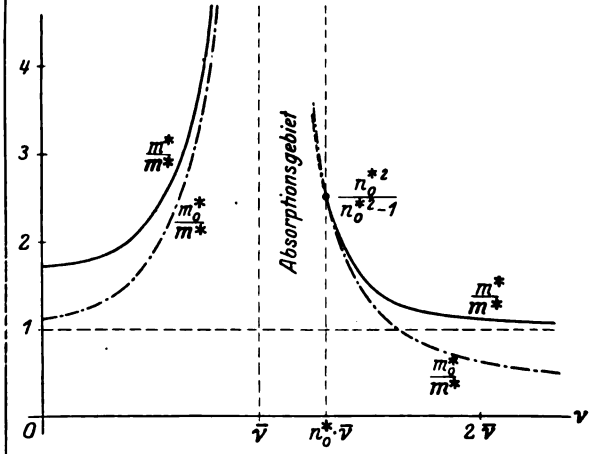


Fig. 3. Masse m^* und Ruhmasse m_m^*, bezogen auf die Vakuummasse m^*, als Funktionen der Frequenz ν.

abnimmt. Es ist im Hinblicke auf (15) klar, daß ein Wachsen von m^* bei Abnahme von v^* nur durch stärkere Zunahme der Ruhmasse m_0^* möglich ist, die beim Übergang vom Vakuum in das Medium vom Nullwert zum Werte (42) bzw. (39) anwächst.

Für den Brechungsquotienten liefert For-

1) Siehe hierzu insbesondere auch die Fig. 2.

Digitized by Google

Stoff	n_0^*	$\frac{u^*}{c} \sim \frac{v^*}{c}$	$\frac{m^*}{m^*}$	$\frac{m_0^*}{m^*}$	$-V_m^0$ in $\left(\frac{\text{cm}}{\text{sec}}\right)^2$
Wasser Eis	1,3	0,77	1,7	1,1	$0{,}69c^2 = 6{,}2 \cdot 10^{20}$
Alkohol Äther	1,4	0,71	2,0	1,4	$0{,}96c^2 = 8{,}6 \cdot 10^{20}$
Kronglas, leicht Quarz Gips	1,5	0,67	$2{,}2_5$	1,7	$1{,}2_5 c^2 = 11 \cdot 10^{20}$
Schwefelkohlenstoff Topas Glimmer	1,6	$0{,}62_5$	2,6	2,0	$1{,}6c^2 = 14 \cdot 10^{20}$
Flintglas, schwer	1,7	0,59	2,9	2,3	$1{,}9c^2 = 17 \cdot 10^{20}$
Flintglas, schwerst	1,9	0,53	3,6	3,1	$2{,}6c^2 = 23 \cdot 10^{20}$
Diamant	2,4	0,42	5,8	5,2	$4{,}8c^2 = 43 \cdot 10^{20}$

mel (34) in erster Näherung unter Beachtung von (43):

$$n^* \sim n_0^* = \sqrt{1 - \frac{V_m^0}{c^2}} > 1 \qquad (44)$$

und es gilt zufolge (33) und (35) näherungsweise:

$$V_m(\nu) \sim V_m^0 = -c^2(n_0^{*2} - 1). \qquad (45)$$

Für den in Betracht gezogenen Grenzfall wollen wir auch noch die Größen u^*, v^*, m^* und m_0^* durch n_0^* ausdrücken; wir finden so aus (40), (41) und (42) im Vereine mit (44) und (27) die Werte:

$$u^* \sim v^* \sim \frac{c}{n_0^*}, \qquad (46)$$

$$m^* \sim \frac{h\nu}{c^2} n_0^{*2} = m^* n_0^{*2} \qquad (47)$$

und

$$m_0^* \sim \frac{h\nu}{c^2} n_0^* \sqrt{n_0^{*2} - 1} = m^* n_0^* \sqrt{n_0^{*2} - 1}. \qquad (48)$$

Die obige Tabelle, die mit Zugrundelegung der Formeln (45) bis (48) berechnet ist, möge für einige Stoffe über die numerischen Werte der in Frage kommenden Größen Aufschluß geben.

Aus der vorstehenden Übersicht sei als besonders bemerkenswert hervorgehoben, daß das Potential V_m im optischen Meßbereich von der Größenordnung $10^{21}\,\text{cm}^2/\text{sec}^2$ (erg/g) erscheint.

Wir richten unsere Aufmerksamkeit noch kurz auf den Grenzfall sehr hoher Frequenzen (Röntgen- und Gammastrahlen). Unter der Voraussetzung

$$\nu >> \bar{\nu}$$

folgt zunächst aus (34) und (35) mit Beachtung von (43):

$$\sqrt{1 + \frac{V_m^0 \bar{\nu}^2}{c^2 \nu^2}} \sim 1 + \frac{V_m^0 \bar{\nu}^2}{2c^2 \nu^2} < 1, n_\infty^* = 1; \qquad (49)$$

$$V_m(\nu) \sim \frac{V_m^0 \bar{\nu}^4}{\nu^4}, \quad V_m(\infty) = 0. \qquad (50)$$

Aus (36) und (37) ergibt sich ferner:

$$u^* \sim \frac{c}{\sqrt{1 + \frac{V_m^0 \bar{\nu}^2}{c^2 \nu^2}}} \sim c\left(1 - \frac{V_m^0 \bar{\nu}^2}{2c^2 \nu^2}\right) > c, u_\infty^* = c \qquad (51)$$

und

$$v^* \sim c \frac{\sqrt{1 + \frac{V_m^0 \bar{\nu}^2}{c^2 \nu^2}}}{1 - \frac{V_m^0 \bar{\nu}^4}{c^2 \nu^4}} \sim c\left(1 + \frac{V_m^0 \bar{\nu}^2}{2c^2 \nu^2}\right) < c, v_\infty^* = c. \qquad (52)$$

Masse und Ruhmasse endlich berechnen wir aus (38) und (39):

$$m^* \sim \frac{h\nu}{c^2}\left(1 + \frac{V_m^0 \bar{\nu}^4}{c^2 \nu^4}\right) \sim \frac{h\nu}{c^2} = m^*, m_\infty^* = \infty; \qquad (53)$$

$$m_0^* \sim \frac{h\nu}{c^2} \sqrt{-\frac{V_m^0 \bar{\nu}^2}{c^2 \nu^2}\left(1 + 2\frac{\bar{\nu}^2}{\nu^2}\right)} \sim \qquad (54)$$

$$\sim \frac{h\bar{\nu}}{c^2}\left(1 + \frac{\bar{\nu}^2}{\nu^2}\right)\sqrt{-\frac{V_m^0}{c^2}}, \quad (m_0^*)_\infty = \frac{h\bar{\nu}}{c^2}\sqrt{-\frac{V_m^0}{c^2}}.$$

III. Nach diesen Betrachtungen, die sich ausschließlich mit den Lichtquanten (Photonen) beschäftigten, kehren wir zum allgemeinen Fall, zum

elektrischen Wellenpaket (Elektron, Proton)

mit nicht verschwindender Vakuumruhmasse m_0 zurück. Den für den Sonderfall der Lichtquanten gemachten Ansatz (35) des Potentials $V_m(\nu)$ behalten wir bei. Die Gleichungen (17), (18), (20), (21) und (23) nehmen sodann mit Berücksichtigung von (31) und (33) die folgende

Digitized by Google

Gestalt an:

$$\frac{c^2}{u^2} = 1 - \frac{2eV_e}{h\nu} - \frac{m_0^2c^4}{h^2\nu^2} - \frac{V_m^0\bar{\nu}^2}{c^2(\bar{\nu}^2 - \nu^2)}, \quad (55)$$

$$\frac{v^2}{c^2} = \frac{1 - \frac{2eV_e}{h\nu} - \frac{m_0^2c^4}{h^2\nu^2} - \frac{V_m^0\bar{\nu}^2}{c^2(\bar{\nu}^2 - \nu^2)}}{\left[1 - \frac{eV_e}{h\nu} - \frac{V_m^0\bar{\nu}^4}{c^2(\bar{\nu}^2 - \nu^2)^2}\right]^2}, \quad (56)$$

$$m = \frac{h\nu}{c^2}\left[1 - \frac{eV_e}{h\nu} - \frac{V_m^0\bar{\nu}^4}{c^2(\bar{\nu}^2 - \nu^2)^2}\right], \quad (57)$$

$$m_0^2 = m_0^2 + \frac{e^2V_e^2}{c^4} + \frac{h^2\nu^2}{c^4}\cdot\frac{V_m^0\bar{\nu}^2}{c^2(\bar{\nu}^2 - \nu^2)}\cdot\left\{1 - \right.$$
$$\left. - \frac{2\bar{\nu}^2}{\bar{\nu}^2 - \nu^2}\cdot\left[1 - \frac{2eV_e}{h\nu} - \frac{V_m^0\bar{\nu}^4}{2c^2(\bar{\nu}^2 - \nu^2)^2}\right]\right\}, \quad (58)$$

$$n^2 = 1 - \frac{\frac{2eV_e}{h\nu} + \frac{V_m^0\nu^2}{c^2(\bar{\nu}^2 - \nu^2)}}{1 - \frac{m_0^2c^4}{h^2\nu^2}}. \quad (59)$$

Die letzte dieser Formeln läßt sich im Hinblick auf (14) und (19) folgendermaßen umformen:

$$n^2 = 1 - \frac{2eV_e + \frac{mV_m^0\bar{\nu}^2}{\bar{\nu}^2 - \nu^2}}{m\nu^2} = 1 - \frac{eV_e}{\frac{m\nu^2}{2}}\left[1 + \frac{mV_m^0\bar{\nu}^2}{2eV_e(\bar{\nu}^2 - \nu^2)}\right]. \quad (59')$$

Da den elektrischen Teilchen (Elektron: $m_E = 9\cdot10^{-28}$ g, Proton: $m_P = 1{,}7\cdot10^{-24}$ g) zufolge (14) sehr hohe Frequenzen ($\nu_E = 1{,}2\cdot10^{20}$ Hertz, $\nu_P = 2{,}3\ 10^{23}$ Hertz) entsprechen, können wir den Grenzfall

$$\nu >> \bar{\nu}$$

als gegeben betrachten. Indem wir von den für diesen Fall berechneten, den Photonen zukommenden Näherungswerten (49) bis (54) Gebrauch machen, gestaltet sich das Rechnungsergebnis in erster Näherung, wie folgt:

$$\frac{c^2}{u^2} \sim 1 - \frac{2eV_e}{h\nu} - \frac{m_0^2c^4}{h^2\nu^2} + \frac{V_m^0\nu^2}{c^2\nu^2}, \quad (60)$$

$$\frac{v^2}{c^2} \sim \frac{1 - \frac{2eV_e}{h\nu} - \frac{m_0^2c^4}{h^2\nu^2} + \frac{V_m^0\nu^2}{c^2\nu^2}}{\left(1 - \frac{eV_e}{h\nu}\right)^2}, \quad (61)$$

$$m \sim \frac{h\nu}{c^2}\left(1 - \frac{eV_e}{h\nu}\right), \quad (62)$$

$$m_0^2 \sim m_0^2 + \frac{e^2V_e^2}{c^4} + \frac{h^2\bar{\nu}^2}{c^4}\cdot\frac{V_m^0}{c^2}\left(1 + 2\frac{\bar{\nu}^2}{\nu^2}\right), \quad (63)$$

$$n^2 \sim 1 - \frac{\frac{2eV_e}{h\nu} - \frac{V_m^0\bar{\nu}^2}{c^2\nu^2}}{1 - \frac{m_0^2c^4}{h^2\nu^2}} = 1 - \frac{eV_e}{\frac{m\nu^2}{2}}\left(1 - \frac{mV_m^0\bar{\nu}^2}{2eV_e\nu^2}\right). \quad (64)$$

Falls das zweite Glied der runden Klammer von Formel (64) vernachlässigt werden kann, wenn also

$$\left|\frac{mV_m^0\bar{\nu}^2}{2eV_e\nu^2}\right| << 1 \quad (65)$$

ist, vereinfacht sich (64) zu

$$n \sim \sqrt{1 - \frac{eV_e}{\frac{m\nu^2}{2}}} \sim \sqrt{1 - \frac{eV_e}{E}}. \quad (66)$$

Dabei bedeutet $E \sim \frac{m\nu^2}{2}$ die klassische Gesamtenergie des Teilchens. (26) stellt die von H. Bethe[1]) zur Erklärung der Elektronenbeugungsversuche von Davisson und Germer angewandte Formel dar. Für V_e ergab sich hierbei im Falle eines *Ni*-Einkristalls ein Mittelwert von $-14{,}8$ Volt. Dieselbe Formel hat ferner O. Klemperer[2]) dazu gedient, bisher unverstandene Messungen von W. Schmidt über die Reflexion von Kathodenstrahlen an Isolatoren (Glas, Glimmer, Quarz, Zinkspat und Zellon) unter der Annahme einer Totalreflexion der Elektronenwellen zu deuten. Die Rechnung lieferte bei Glas für V_e den außerordentlich großen Wert von etwa $+1500$ Volt.

Es ist nun leicht zu erkennen, daß für Elektronen die Bedingung (65) für die Gültigkeit der Formel (66) tatsächlich erfüllt ist. Zu diesem Behufe erinnern wir an die Tatsache, daß der Brechungsquotient der Röntgenstrahlen nur um einige Millionstel kleiner als 1 ist, wie aus Versuchen über Totalreflexion bei nahezu strei-

1) Über die Streuung von Elektronen an Kristallen. Naturwissensch. **15**, 786—788, 1927 und **16**, 333—334, 1928. Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen. Ann. d. Phys. **87**, 55—129, 1928.

2) Über den Brechungsquotienten der De Brogliewellen des Elektrons. Zeitschr. f. Phys. **47**, 417—421, 1928. Siehe ferner: A. Wehnelt, Über Reflexionsversuche von Elektronen an Isolatoren und ihre Deutung durch die Theorie der Materiewellen. Zeitschr. f. Phys. **48**, 165—173, 1928.

Digitized by Google

fender Inzidenz hervorgeht. Dieser Umstand gestattet im Hinblick auf Formel (49) den Schluß, daß für Elektronenwellen jedenfalls

$$\left|\frac{V_m^0 v^2}{c^2 v^2}\right| < 10^{-6} \text{ oder } \left|\frac{V_m^0 v^2}{v^2}\right| < c \cdot 10^{-6} = 9 \cdot 10^{14} \tag{67}$$

sein wird. Wir berechnen nun mit Verwendung von (67) und den Werten:

$$m_E = 9 \cdot 10^{-28}\,\text{g}, \quad e = 4{,}77 \cdot 10^{-10} \text{ elst. E.},$$
$$|V_e| = 15 \text{ Volt} = \frac{15}{300} \text{ abs. E.}$$

den Ausdruck der Ungleichung (65):

$$\left|\frac{m_E V_m^0 v^2}{2 e V_e v^2}\right| < \frac{9 \cdot 10^{-28} \cdot 9 \cdot 10^{14} \cdot 300}{2 \cdot 4{,}8 \cdot 10^{-10} \cdot 15} \sim 2 \cdot 10^{-2} << 1. \tag{68}$$

Die Anwendung der Näherungsformel (66) auf die Elektronenbeugungsversuche von Davisson und Germer kann somit als begründet angesehen werden. Dies gilt in noch höherem Maße[1]) für die oben erwähnten von Klemperer und Wehnelt bearbeiteten Versuche von Schmidt.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. Flamm für einige wertvolle Unterredungen über den behandelten Gegenstand herzlichst danken.

Zusammenfassung.

I. Um Brechung und Dispersion von Elektronen- und Lichtwellen unter einem einheitlichen Gesichtspunkte betrachten zu können, wird angenommen, daß auf jedes Teilchen beim Eintritt aus dem Vakuum in ein Medium von desssen Atomfeldern Kräfte mit dem Potentiale V_m ausgeübt werden, die nach Art der Schwerkraft auf die Masse m des Teilchens wirken. Zu diesen kommen, falls das Teilchen elektrisch geladen ist, noch elektrostatische Kräfte mit dem Potentiale V_e hinzu. Während also auf die Lichtquanten nur Kräfte der ersten Art einwirken, unterliegen Elektronen und Protonen beiden Einwirkungen. Demgemäß wird für die Gesamtenergie W eines Teilchens der Ansatz (5) gemacht, in dem das Potential V_m als Funktion der Teilchenfrequenz ν, m. a. W. der Vakuummasse m des Teilchens, vorläufig noch unbestimmt bleibt. Unter dieser Voraussetzung werden Wellen- und Gruppengeschwindigkeit (u und v), Masse m und Ruhmasse m_0 des Teilchens im Medium sowie der Brechungsquotient n für den Übergang Vakuum-Medium berechnet [Formeln (17), (18), (20), (21) und (23)].

II. Um das Potential $V_m(\nu)$ näher bestimmen zu können, wird zunächst auf den Sonderfall der Lichtquanten (Photonen) eingegangen, da diese ausschließlich den Einwirkungen dieser Art von Kräften unterliegen. Ein Vergleich der in Abschnitt I gewonnenen Dispersionsformel (23) in ihrer Sondergestalt (28) mit der optischen Formel (29) gestattet die Bestimmung von $V_m(\nu)$[Formel (35) und Fig. 1]. Mit diesem Werte werden sodann Wellen- und Gruppengeschwindigkeit (u^* und v^*), Masse m^* und Ruhmasse m_0^* der Lichtquanten im Medium berechnet [Formeln (36), (37), (38) und (39); Fig. 2 und 3]. Besondere Aufmerksamkeit beansprucht der Grenzfall kleiner Frequenzen, für den sich ein nahezu konstanter Wert von V_m [V_m^0] und annähernd Dispersionsfreiheit ergibt [Formeln (40) bis (48)]. Dieser für die Optik bedeutsame Fall ermöglicht die Berechnung von V_m^0 für einige Stoffe mit Hilfe von (45) [Tabelle]. V_m^0 erscheint von der Größenordnung 10^{21} erg/g. Auch der Grenzfall sehr großer Frequenzen wird kurz erörtert [Formeln (49) bis (54)].

III. Der im Abschnitt II gewonnene Ansatz (35) für $V_m(\nu)$ wird auf den allgemeinen Fall des elektrischen Wellenpartikels (Elektron und Proton) übertragen [Formeln (55) bis (59)]. Da es sich bei den elektrischen Elementarteilchen um sehr hohe Frequenzen (10^{20} bzw. 10^{23} Hertz) handelt, werden die Werte von u, v, m, m_0 und n für den Grenzfall sehr großer Frequenzen ermittelt [Formeln (60) bis (64)]. Für das Überwiegen des elektrischen Feldes über das auf die Masse wirkende Atomfeld [Bedingung (65)] ergibt sich die aus der Theorie der Elektronenbeugungs- und -reflexionsversuche bekannte Formel (66). Zum Schlusse wird gezeigt, daß für den Fall des Elektrons die Bedingung (65) tatsächlich erfüllt ist und die Anwendung der Formel (66) somit berechtigt erscheint.

Wien, II. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, im August 1929.

(Eingegangen 5. August 1929.)

1) Wegen des wesentlich größeren V_e-Wertes von 1500 Volt.

Digitized by Google

BESPRECHUNGEN.

K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie. I. u. II. Bd. Zweite vollst. umgearbeitete Aufl. Gr.-8°. LIII u. 966 S. bzw. XIV u. 924 S. Stuttgart, F. Enke. 1928. RM 84.—, geb. RM 88.—, bzw. RM 88.—, geb. RM 92.—.

Vorbilder des in seiner ersten Planung bereits z. T. vor dem Kriege erschienenen Werkes sind die großen Lehrbücher der Physik: Müller-Pouillet und besonders Chwolson. Die Geschichte dieser hochgeschätzten umfangreichen physikalischen Werke hat offenbar den Verfasser zur Schöpfung einer ähnlich gründlichen und weit ausgreifenden Schrift über die physikalisch-chemische Tatsachen- und Ideenwelt ermutigt, zu der Inangriffnahme und zu der auch durch lange Kriegspause nicht erlahmten Durchführung eines großen und schwierigen Werkes. Dieses Werk, ein Lehrbuch, wird allerdings nur ganz wenigen unserer Studenten ein täglich benützter Helfer sein. Dafür sind neben den materiellen Gründen auch andere maßgebend: der Student von heute zeigt — in instinktiver Abwehr gegen die enorm steigende Masse der wissenschaftlichen Produktion — einen besonders starken Drang nach knapp gefaßter, anschaulicher Belehrung, nach einer klaren Durchsicht durch die Grundlagen großer Gebiete. Mehr als je wird so das Problem des Lehrbuches zu einem Problem der Darbietungsform, und Opfer an Breite oder gar überzeugungsfreudiger Gesprächigkeit des Textes werden gerne verziehen, wenn dafür eine straffe Disposition, eine einprägsam schlagende Argumentierung, die deutlichste graphische (wenn auch schematische) Veranschaulichung von Versuchsanordnung und -ergebnis, sowie ein wohlgeordneter Literaturnachweis entschädigt. Die Form von Jellineks Werk ist einerseits begründet in der oben angedeuteten Anlehnung an die Tradition der großen physikalischen Lehrbücher, andererseits erhalten manche Abschnitte, z. T. wohl gezwungen durch die Masse der Tatsachen und des Gedankenguts, etwas von jener eben skizierten Form einer neuen Sachlichkeit, die in manchen kleineren Lehrbüchern der neuesten Literatur schon größeren Einfluß gewonnen hat.

Außerordentlichen Wert wird das Werk als Quelle für Tatsachenmaterial und Gedankengänge für alle fertigen Physiko-Chemiker besonders alle Lehrer der physikalischen Chemie und auch für viele Lehrer der Chemie oder Physik besitzen. Der Verf. bringt mit großer Gewissenhaftigkeit die Darstellung auch entlegener Fragen, deren volle Bedeutung in manchen Fällen vielleicht erst eine spätere Zeit zu würdigen vermag. In diesem Bestreben dürfte eine gewisse Garantie für eine so weitgehende Wertbeständigkeit des großen Werkes begründet sein, wie sie eben das Tempo der wissenschaftlichen Produktion überhaupt zuläßt.

Der erste Band enthält zunächst nach einer weitumfassenden Bibliographie Auseinandersetzungen über die allgemeinsten Gesetze des Stoffes und der Energie; den größten Raum dieses Abschnittes nimmt eine ausführliche Besprechung des zweiten Hauptsatzes ein. Es folgt das Erste Buch des Werkes (S. 133—036 des 1. Bandes und S. 1—605 des 2. Bandes): Über die Aggregatzustände. Die Behandlung geht gewöhnlich von den Experimenten und der Thermodynamik aus um bei der kinetisch-atomistischen Theorie zu endigen. Der Schwierigkeit und Wichtigkeit des Gegenstandes entsprechend nimmt die Besprechung der realen Gase und der Flüssigkeiten den Hauptteil des ersten Bandes ein. Hier ist — in sorgsamer Auswahl der zuverlässigsten Originalarbeiten — ein gewaltiges experimentelles Material gesammelt, die mechanischen und thermodynamischen Eigenschaften der Flüssigkeiten werden vollständig besprochen (Joule-Thomson-Effekt, Dichte, Kompressibilität, therm. Ausdehnung, spez. Wärme, innere Reibung, Wärmeleitfähigkeit, Oberflächenspannung, Verdampfung, kritische Daten). Für das zusammenfassende Verständnis liefert dann die Entwicklung der Zustandsgleichung den theoretischen Unterbau.

Der zweite Band beginnt mit der Besprechung des festen Zustandes, bei dessen thermodynamischer Behandlung die statistische Theorie der Entropie auch für den fluiden Zustand nachgeholt wird. Den Abschluß bildet die Kinetik der heterogenen Phasenbildung.

Der zweite Band bringt noch einen Teil des zweiten Buches: Über verdünnte Mischungen, und zwar den Teil, worin von chemischen Reaktionen zwischen den Stoffen abgesehen werden kann. Den Hauptanteil dieses Abschnittes bilden natürlich die flüssigen Lösungen, deren Gesetze ausgehend vom osmotischen Drucke entwickelt werden. Zum Schlusse erfährt dieses Gebiet eine zusammenfassende thermodynamische Behandlung vom Standpunkt der Entropie. Die Mischkristalle bilden den Abschluß des Bandes.

Einzelheiten können im Rahmen dieser Besprechung nicht berührt werden.

Das Werk ist vorzüglich ausgestattet und mit zahlreichen gut gewählten Abbildungen versehen. In der deutschsprachlichen wissenschaftlichen Literatur steht es als Unikum da. Offenbar bezeugt seine Entstehung, daß die synoptische Auffassung großer Gebiete der exakten Naturwissenschaft, die sich in einem Werke eines Einzelnen wirkungsvoller offenbart als in den von vielen zusammengetragenen Sammelwerken, auch im jetzigen Zeitalter besonders rascher Expansion aller Teilgebiete ihr Recht behauptet.

L. Ebert.

Henning Kaufmann, Rhythmische Phänomene der Erdoberfläche. Gr.-8°. V u. 347 S. Mit 15 Abb. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn A.-G. 1929. RM 14.—, geb. RM 16.—.

Das Buch eines Geographen auch für alle diejenigen bestimmt, die „einer philosophisch vertieften Behandlung naturwissenschaftlicher Probleme Interesse entgegenbringen". Es soll „einer künftigen mit den Methoden der physikalischen Chemie arbeitenden allgemeinen physikalischen Morphologie die Wege weisen". In ihm werden morphologische Phänomene besprochen, besonders gewisse Kleinformen der Erdoberfläche; vom Verfasser als „rhythmische Probleme" bezeichnet, miteinander verglichen und als das Ergebnis von (Reibungs-)Vorgängen hingestellt, die sich bei zwei in Relativbewegung zueinander befindlichen Medien an ihren gemeinsamen Berührungsflächen abspielen. Es werden die bisherigen Erklärungsversuche einer Kritik unterzogen; am Ende wird der Hoffnung Ausdruck gegeben, daß dem Physiker die Lösung des gesamten Fragenkomplexes gelingen werde.

Digitized by Google

Der Verfasser ist sich bewußt, daß es sich bei seinen Erörterungen um einen Versuch handele, in einer neuen (physikalisch-energetisch-naturphilosophischen) Betrachtungsweise oft nur spärliches Material zu verarbeiten.

In einem ersten darstellenden Teile: I. Rippelmarken und Dünen, II. Schienenriffeln, III. Wasserwellen, IV. Strandspitzen, V. Das Flußnetz, VI. Die einzelne Flußader, VII. Der Fließvorgang, VIII. Gerade Flußläufe, IX. Büßerschnee, X. Strukturboden und Texturboden werden die verschiedenen „rhythmischen Phänomene" eingehend besprochen. In dem zweiten kritischen Teile erfolgt unter XI. Stoff und Form in der Morphologie eine Abgrenzung der Methoden und Ziele einer „dynamischen" Morphologie und Begründung für die gemeinsame Behandlung nichtverwandter Phänomene. In XII. Mechanisierung und Geometrisierung und XIII. „Entwicklung"? wird dargetan, daß „mechanistische und organistische Denkgewohnheiten das Verständnis der rhythmischen Phänomene erschweren". Kapitel XIV behandelt das „Selbstverstärkungsprinzip". XV. Mäandertheorien. XVI. Rhythmus und Periodizität. XVII. Selektion. XVIII. Selbstdifferenzierung, als spontane Entstehung regelmäßiger Verschiedenheiten aus ursprünglich homogenem strukturlosen Material vom Verfasser definiert. Kapitel XIX. Zur Physik der rhythmischen Phänomene behandelt die formbildende Wirkung der Oberflächenspannung (relativ) bewegter Medien, als der eigentlichen Reliefbildnerin der Erdoberfläche.

„Alle sich bildenden Formen" — Kapitel XX. Der Formenschatz der geophysischen Phänomene mit Selbstdifferenzierung — „stellen Begrenzungsflächen dar, die den größtmöglichsten Schutz gegen das Eindringen deformierender Energie bieten sollen". XXI. Die kausal-analytische Methode enthält Vorschläge des Verfassers für eine Neuorientierung der allgemeinen Morphologie hinsichtlich ihrer Forschungsmethoden. „Die Beziehungen der allg. Morphologie zur Physik können nicht eng genug sein." Kapitel XXII. Das Kausalproblem.

Den Abhandlungen ist ein ausführliches, leider nur bis 1924 verarbeitetes Literaturverzeichnis angegliedert. Angenehm berührt, daß fast jedem Abschnitt eine kurze Zusammenfassung angehängt ist, was eine schnellere Orientierung ermöglicht. Es ist erfreulich an dem Buche mit seiner frischen Meinungsäußerung die Betonung der Wichtigkeit des physikalischen Gesichtspunktes. Welchen Standpunkt man auch im einzelnen einnehmen mag, das Werk regt lebhaft zum Nachdenken über die angeschnittenen Fragen an.

H. Witte.

A. Kneser, Das Prinzip der kleinsten Wirkung von Leibniz bis zur Gegenwart (Wissenschaftliche Grundfragen Bd. IX). Gr.-8°. 70 S. Leipzig, B. G. Teubner. 1928. Geh. RM 4.—.

Der bekannte Altmeister der Variationsrechnung verfolgt die Entwicklung des für nahezu alle Gebiete der Physik heute fundamentalen Prinzips der kleinsten Wirkung von seinem ersten Auftreten bei Leibniz an bis zur Relativitätstheorie, und zwar nicht bloß in allgemeiner Betrachtung, sondern unter genauer Anführung und Ausdeutung aller wichtigen in Frage kommenden Textstellen. Bei Leibniz erwächst das Prinzip aus allgemein theologisch-teleologischen Vorstellungen, nämlich daß der Weltverlauf ein Maximum des Guten, ein Optimum darstelle. Man kann auch umgekehrt mit Kneser sagen, daß die mathematischen Gedanken durch ein allgemeines Vollkommenheitsprinzip sublimiert werden. Ist so bei Leibniz das Prinzip der kleinsten Wirkung die Ausstrahlung einer allgemeinen Tendenz, wobei es aber nicht an vielen glänzenden Einzelanwendungen fehlt, so wird es bei dem nüchterneren Euler, dem Meister der mathematischen Technik, zu einer virtuos gehandhabten Lösungsmethode. Beim Eindringen in immer weitere physikalische Disziplinen, wie in neuester Zeit in die Relativitätstheorie, wird die Aufstellung der Wirkungsfunktion, deren richtige Wahl ja stets die Hauptschwierigkeit bildet, immer mehr zu einer formalen Aufgabe, wenn man es sich auch angelegen sein läßt, die Wirkungsfunktion nachträglich durch eine physikalische Realität zu interpretieren. Ausführlich wird ein Bedenken diskutiert, das manchmal erhoben worden ist, nämlich daß bei Anwendung des Integralprinzips der Zustand des Systems zu einer bestimmten Zeit nicht bloß aus den früheren Zuständen, sondern unter Zuhilfenahme auch der späteren Zustände gewonnen wird. Kneser ergreift hier die Gelegenheit, die durch die früheren Betrachtungen angeregten philosophischen Gedanken in das Werk Kants einzuordnen und den Ideengehalt des Prinzips der kleinsten Wirkung vom Standpunkt der Kantschen Begriffsbildungen aus zu durchleuchten. — Ein gehaltreiches, für den Physiker und Philosophen gleich wertvolles Buch! Doetsch.

H. A. Lorentz, Vorlesungen über theoretische Physik an der Universität Leiden.

I. Theorie der Strahlung. Gr.-8°. X u. 81 S. Mit 17 Fig. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft. 1927. Geb. RM. 7.80.

II. Kinetische Probleme. Gr.-8°. VI u. 186 S. Mit 23 Fig. **III. Äthertheorien und Äthermodelle.** Gr.-8°. 78 S. Mit 19 Fig. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft. 1928. RM. 17.—, geb. RM. 18.—.

IV. Die Relativitätstheorie für gleichförmige Translationen. (1910—1912.) Gr.-8°. IX u. 180 S. Mit 12 Fig. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft. 1929. RM. 12.—, geb. RM. 13.80.

Die Universitätsvorlesungen einer der markantesten Persönlichkeiten auf dem Gebiet der theoretischen Forschung der letztvergangenen Entwicklungsphase der Physik werden sicherlich vielfachem Interesse begegnen, besonders, da dieselben nunmehr durch Übersetzung ins Deutsche einem größeren Leserkreis zugänglich sind. Das Neue und Charakteristische, was diese Vorlesungen von anderen solcher Art auszeichnet, ist der starke Wirklichkeitssinn, mit dem hier theoretische Fragen behandelt werden, das Zurücktreten des Mathematisch-Deduktiven, des systematischen Zusammenfassens, gegenüber dem stärkeren Betonen des physikalischen Inhalts, der genauen Durchforschung des Einzelproblems, wobei der experimentelle Hintergrund mit zur Sache gehört und eingehend berücksichtigt wird. Statt Aufstellen allgemeiner Theoreme tritt der konkrete Einzelfall in den Vordergrund, die experimentellen Beobachtungen werden nicht nur in allgemeinen Umrissen, sondern mit genauen numerischen Daten angegeben, die Ergebnisse tabellarisch angeführt und

Digitized by Google

mit den Forderungen der Theorie kritisch verglichen. Erst nachdem das spezielle Problem nach allen Seiten eingehend erörtert wurde, folgt die allgemeine Formulierung, wobei wieder die physikalische Interpretation, der empirische Inhalt das Ausschlaggebende ist, und nicht die logische Geschlossenheit.

Diese konkrete, phänomenologische Anlage wird den Lorentzschen Vorlesungen viele Anhänger zuführen, besonders unter den theoretisch interessierten Experimentalphysikern, denen die Behandlung des Stoffes in den bekannten Lehrbüchern oft als zu formal, ihrer eigenen geistigen Struktur nicht angemessen erscheint. Dabei kommt die mathematische Seite durchaus nicht etwa zu kurz, vielmehr wird von den elementaren Hilfsmitteln der höheren Mathematik in ausgiebigstem Maße Gebrauch gemacht. Aber das Mathematische ist bloßes Hilfsmittel der Beschreibung, und bei jedem neuen Schritt steht der physikalische Gedanke im Vordergrund. Die Formel bleibt immer in lebendigem Kontakt mit der konkreten Zahl. Daher auch das ständige Anführen von numerischen Zahlen und Anwendungen.

Der erste Band behandelt die Thermodynamik der schwarzen Strahlung: das Kirchhoffsche Gesetz, das Stefan-Boltzmannsche Gesetz, das Wiensche Verschiebungsgesetz, das Jeanssche Strahlungsgesetz, und schließlich das Plancksche Gesetz. Die Behandlung lehnt sich in großen Linien den klassischen Arbeiten von Kirchhoff, Boltzmann, Wien und Planck an, ist aber vielfach durchsetzt von eigenen klärenden Bemerkungen und Zusätzen — wie überhaupt durch das ganze Werk hindurch zu beobachten ist, wie der Verf. den ganzen Stoff gewissermaßen zum eigenen Gebrauch neu geformt hat.

Der zweite und dritte Band erscheinen zusammen, zu einem einzigen Band vereinigt. Der zweite Band beginnt mit der kontinuierlichen, hydrodynamischen Behandlung von Reibung und Gleitung, mit der Ableitung und Anwendung der Stokesschen Formel. Die Brownsche Bewegung, die Einsteinsche Formel führt hinüber zur kinetischen Behandlung von Reibung und Gleitung, zu den grundlegenden Untersuchungen Maxwells über die Reibung in Gasen, zu den experimentellen Beweisen der Theorie von Kundt und Warburg. Ein besonderes Kapitel ist den schönen Arbeiten Knudsens über Strömung und Wärmeleitung verdünnter Gase gewidmet. Ebenso werden die bahnbrechenden Richardsonschen Untersuchungen über die Anwendung der Prinzipien der kinetischen Gastheorie auf die freien Elektronen im Metall sehr ausführlich behandelt, samt ihren Auswirkungen auf den Vakuumkontakt verschiedener Metalle und den Peltier-Effekt.

Der dritte Band beschäftigt sich mit den mannigfachen Versuchen, den Äther als etwas Materielles aufzufassen. Der Stokessche und Plancksche bewegte Äther, der ruhende Äther, die mechanischen Äthermodelle von Maxwell, Kelvin, Bjerknes werden systematisch entwickelt. Obwohl diesen Versuchen nur mehr ein historisches Interesse zukommen dürfte, ist ihre zusammenfassende Behandlung gerade von diesem Standpunkt aus zu begrüßen, da dieselben aus den gebräuchlichen Lehrbüchern zum großen Teil schon verschwunden sind.

Der vierte Band ist der Relativitätstheorie gewidmet. Diese Doktrin gerade aus der Feder des Verfassers dargestellt zu sehen, der in so entscheidender Weise der neuen Lehre vorgearbeitet hat, bietet besonderen Reiz. Auch hier ist auf den physikalischen Inhalt der Theorie der größte Nachdruck gelegt, die phänomenologischen Konsequenzen der geänderten Raum-Zeit-Auffassung, ihre vielfachen Kollisionen mit dem gewöhnlichen Denken werden nach allen Seiten erörtert und aufgeklärt, die experimentellen Beweise, besonders die Versuche über die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenmasse, eingehend besprochen.

Die Vorlesungen des verstorbenen großen holländischen Physikers bedeuten eine wertvolle Bereicherung der theoretisch-physikalischen Lehrbuchliteratur. Die leichtverständliche, konkrete, ins Einzelne gehende, dabei überaus lebendige und elegante Darstellung macht die Lektüre auch abschnittsweise zu einem Genuß. Der Studierende wird in diesen Vorlesungen eine wertvolle Stütze beim Studium finden, auf viele Fragen, die im Kolleg nur kurz gestreift oder überschlagen werden, eine Antwort erhalten, wie ihm auf der anderen Seite auch viele Fragen in den Weg gelegt werden, die ihn zum eigenen Denken anregen und die Bearbeitung des Stoffes vertiefen.

Die angenehme Aufmachung, der reinliche, sorgfältige Druck der Formeln, die — last not least — tadellose Übersetzung werden die Brauchbarkeit des Werkes noch erhöhen. Lanczos.

Handbuch der Experimentalphysik. Herausgegeben von **W. Wien** u. **F. Harms.** Bd. 19. Dispersion und Absorption von G. Jaffé; Medien mit veränderlichen Brechungsindex und Lichtzerstreuung von R. Gans. 430 S. Mit 13 Abb. im Text. Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft. 1928. Geb. RM 41.—, brosch. RM 39.—.

In dem ersten, ungefähr drei Viertel des ganzen Bandes umfassenden Artikel behandelt Jaffé unter gebührender Betonung der Theorie — womit jedoch durchaus nicht eine Vernachlässigung der experimentellen Forschung verbunden ist — zuerst die Dispersion, dann in einem zweiten Hauptabschnitt die Absorption. Jeder dieser Hauptabschnitte ist wieder unterteilt in je ein Kapitel über die allgemeinen Grundlagen und die Theorien und in je drei Kapitel über die Gase, die Flüssigkeiten und die festen Körper, wozu bei der Dispersion noch ein weiteres Kapitel über theoretische Folgerungen und Beziehungen zu anderen Größen (z. B. Übergangswahrscheinlichkeiten und Eigenwellenlängen) kommt. Die geschickte Disposition, die stets Sonderabschnitte vorsieht für die Besprechung der experimentellen Methodik und der Ergebnisse, für die normale und die anomale Dispersion usw., breitet den Inhalt in übersichtlicher Weise auseinander; ebenso geschickt sind Theorie und Erfahrung stets aufeinander bezogen, so daß der Leser von einer an sich vielleicht vorhandenen gewissen Einförmigkeit des Stoffes nichts zu spüren bekommt. Notwendig war eine Abgrenzung gegen den Inhalt anderer Bände des Handbuches. Der Verfasser hat sich deshalb beschränkt auf die Erscheinungen im optischen und ultraroten Gebiet und die im Röntgengebiet unberücksichtigt gelassen. Vermutlich aus demselben Grund konnten aber auch z. B. die vielen astrophysikalischen Anwendungen, die auch zu rein physikalisch interessanten Überlegungen Veranlassung gegeben haben und die Vorgänge in den Seriengrenzkontinuas ebenfalls nicht besprochen werden und dies ist sicher schade, weil es die Einheitlichkeit und Vollständigkeit stört.

Der erste der von Gans bearbeiteten beiden Artikel (Medien mit veränderlichem Brechungsindex) umfaßt nur etwa 20 Seiten und ist wesentlich theoretisch orientiert. Wieweit er ein vollständiges Bild heutiger Kenntnisse gibt, müssen die Meteorologen

Digitized by Google

und Astronomen entscheiden, mit deren Fachwissenschaften der größte Teil seines Inhalts es zu tun hat. Der zweite Artikel über die Lichtzerstreuung gibt eine gute Übersicht über die einschlägige Literatur, allerdings unter Beschränkung auf den „klassischen" Teil. Ob der Compton- und der Ramaneffekt hierher gehört hätten, mag fraglich sein; aber eine Besprechung der mancherlei mit Lichtquanten operierenden Überlegungen, die in deren Diffusion und Wanderung von Atom zu Atom ein so anschauliches Bild von der Lichtstreuung geben — erwähnt sei als Beispiel nur eine Arbeit von K. T. Compton aus dem Jahre 1922 — hätten unbedingt mit aufgenommen werden sollen. Einige Versehen im Register sind nicht wesentlich. R. Seeliger.

A. Schleede u. E. Schneider, Röntgenspektroskopie und Kristallstrukturanalyse. I. Band: 336 S. mit 249 Fig. u. 57 Tabellen im Text; II. Band mit 553 Fig. und 40 Tabellen im Text. Berlin und Leipzig, W. de Gruyter & Co. 1929. Zusammen geh. RM. 41.—, geb. RM. 44.—.

Die Grobstruktur dieses vortrefflichen Werkes und die Verteilung des ganzen Stoffes auf die beiden Teilbände, kommt bereits in dem von den Verfassern gewählten Titel zum Ausdruck. Der erste Band enthält — in gewissem Grad in sich geschlossen — eine Einführung in die Praxis und Theorie der Röntgenspektroskopie. Im ersten Kapitel werden die physikalischen Grundlagen entwickelt, im zweiten Kapitel die Methoden zur Erzeugung, zum Nachweis und zur Intensitätsbestimmung von Röntgenstrahlen besprochen, das dritte Kapitel ist der eigentlichen Spektroskopie der Röntgenstrahlen gewidmet einschließlich der Besprechung der Theorie und Systematik der Röntgenspektren, das vierte endlich leitet bereits zum zweiten Band über und gibt eine Übersicht über die experimentellen Methoden der Kristallstrukturanalyse. Im zweiten Band, der von der eigentlichen Strukturanalyse im engeren Sinn handelt, werden zunächst im ersten (5.) Kapitel über Punktgruppen und Raumgruppen die kristallographisch-geometrischen und im zweiten (6.) die wellentheoretischen Grundlagen entwickelt. Das dritte (7.) Kapitel schildert dann eingehend die Methoden und Ergebnisse der Strukturanalyse und das letzte (8.) Kapitel gibt noch einige mathematische und physikalische Ergänzungen. In dem ganzen Werk sind jedem Kapitel jeweils Literaturnachweise vorangestellt, soweit sie Arbeiten zusammenfassenden Charakters betreffen, während die Originalarbeiten spezielleren Inhalts in Fußnoten erwähnt werden; zahlreiche sehr gute Figuren unterstützen die textlichen Ausführungen.

Was dies Werk auszeichnet, ihm trotz bereits recht zahlreicher und guter zusammenfassender Bearbeitungen derselben Dinge Existenzberechtigung gibt und, sicher auch einen großen Kreis von Freunden sichern wird, ist neben der gründlichen und klaren Art der Darstellung, daß die Verfasser von einem Minimum von Voraussetzungen ausgehend, den Leser jeweils von den Anfangsgründen in systematischem Aufbau hinaufführen bis in die Gebiete der Detailforschung. Der gewaltige Umfang des verarbeiteten Stoffes ist zu bewundern und dies um so mehr, als fast überall hinter der sammelnden und sichtenden Tätigkeit der Verfasser augenscheinlich reichste eigene Erfahrung steht. So ist hier ein Werk entstanden, daß gewissermaßen zugleich Lehrbuch und Handbuch ist und die Vorteile dieser beiden Gattungen zusammenfassender Darstellung in sich vereinigt. Natürlich wird der Physiker eine ganze Reihe von Abschnitten ohne weiteres überschlagen können und der Kristallograph wiederum würde andere Abschnitte nicht vermissen. Einen Querschnitt durch ein so ausgedehntes Gebiet wie das hier behandelte zu legen, an dem die verschiedensten experimentellen und theoretischen physikalischen Forschungsgebiete, die Kristallographie mit ihren rein geometrischen Überlegungen und sogar die Chemie beteiligt sind, dabei nicht oberflächlich und nicht zu ausführlich zu werden und jedem der Leser, die unter Vertretern dreier selbständiger naturwissenschaftlicher Disziplinen zu suchen sind, etwas zu geben, ist eine große Kunst. Man wird wohl sagen können, daß es den Verfassern gelungen ist, diese Kunst zu meistern. R. Seeliger.

Sir Oliver Lodge, Der Äther und die Wirklichkeit. (Die Wissenschaft, Bd. 79.) 8°. VI u. 89 S. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn. 1928. RM. 4.—, geb. RM. 5.25.

Die vielfachen Hypothesen und Theorien, die den Weltäther als etwas Stoffliches begründen wollten, als etwas den leeren Raum Ausfüllendes, dem die Rolle zukommt, die physikalischen Wirkungen zu übermitteln, sind in einer Zeit verwurzelt, deren Denkweise solche Spekulationen begünstigt, ja direkt herausgefordert hat. Wenn die spätere wissenschaftliche Entwicklung eine andere Wendung nahm und dem Ätherproblem eine neue Lösung gab, die die alte substantielle Auffassung wohl nie mehr aufkommen lassen wird, so bedeutet das nicht, daß es kein dankbares Unternehmen sein könnte, die Entwicklung der Ätherhypothesen in ihrem Zusammenhang mit der wandelnden Zeit historisch darzustellen.

Das vorliegende Buch nimmt diesen historischen Standpunkt nicht ein. Vielmehr ist es als Glaubensbekenntnis eines verdienstvollen Physikers aufzufassen, der noch mit einer früheren Epoche verwachsen ist. Dagegen ist nichts einzuwenden, wenn nicht das gefahrvolle Moment hinzukäme, daß dem Vorwort und der ganzen Anlage nach das Buch den Eindruck erweckte, als möchte es wissenschaftliche Resultate popularisieren. Wenn im Vorwort des Übersetzers das Buch als „im besten Sinne populär geschrieben" bezeichnet wird, so kann Referent seine Bedenken gegen diese Art des Popularisierens nicht unterdrücken. Für den halbwissenschaftlich vorgebildeten Laien ist es unmöglich, Erfahrungstatsachen und rein sachliche Theorien einerseits, spekulatives Beiwerk andererseits auseinanderzuhalten, wenn diese Scheidung im Text nicht durchgeführt wird. Nichts ist so leicht für den ungeschulten Geist, wie romantisches Philosophieren aufzunehmen, nichts so schwer, wie sich auf jene abstrakt quantitative Basis umzustellen, durch welche die ungeheuren Errungenschaften der heutigen Naturwissenschaft möglich wurden. Kapitel wie: „Der Magnetismus und seine Analogien zum Leben", oder „Der Nutzen des Äthers für Leben und Geist" müssen notwendigerweise Verwirrung stiften, weil sie von dem Sinn, den die Naturgesetze für die Physik haben, wie auch von der Geistesart, nach welcher in der Wissenschaft gearbeitet wird, einen entstellten Eindruck hinterlassen.

Die wissenschaftliche Weltanschauung eines Physikers von Ruf wird jeder in Ehren halten. Aber in einer Sammlung, die es sich zum Ziel gesetzt hat, Ergebnisse der Wissenschaft und Technik breiteren Kreisen zugänglich zu machen, dürfte ein Werk von der vorliegenden Art nicht an der richtigen Stelle sein. Lanczos.

Digitized by Google

K. Schunck, Verstehen und Einsehen. Eine philosophische Besinnung in Form einer Abhandlung über Wesen, Arten und Bedingungen der Erkenntnis. Gr.-8°. IV u. 71 S. Halle, M. Niemeyer. 1926. RM 3.60.

In ziemlich engem Anschluß an Husserl will der Verf. eine Erkenntnistheorie geben. Verstehen hat einen dreifachen Sinn. In der Naturwissenschaft bedeutet es Berechnenkönnen eines Zustandes aus anderen — Erklären. In der Gegenstandslehre meint es Auffassen von Strukturen, Wesenheiten, Sinneinheiten — Einsehen. In der Phänomenologie als Erkenntnistheorie hat es die Bedeutung von Sehen, wie sich ein bestimmter Gegenstand im Bewußtsein erlebnismäßig aufbaut — eigentliches Verstehen. In diesem Rhythmus werden Wesen, Formen, Gültigkeit und Bedingungen der Erkenntnis untersucht. Dabei wird das Wesen der exakten Wissenschaften so bestimmt: Sie haben eigentlich überhaupt keinen Gegenstand der wirklichen Welt zum Objekt, sie haben es vielmehr mit einer Art Konstruktion zu tun, die den Dingen, mit denen wir es im Leben zu tun haben, oder Teilen, Momenten von ihnen nachgeahmt ist. Weiteres Verständnis für seine Wissenschaft findet der Physiker nicht. Gelegentlich stehen in der unklaren, sprunghaften Schrift einige gute allgemeine Bemerkungen. Gegen Ende berechnet der Verf. ein 6561fach gegliedertes System von Erkenntnisformen und will uns den Weg in eine neue Kultur zeigen.

Aloys Müller.

J. Plotnikow, Kurzer Leitfaden der Photochemie. IX u. 186 S. Mit 40 Abb. Leipzig, Georg Thieme. 1928. RM 7.50, geb. RM 8.50.

„Dieses Büchlein, das das Ziel verfolgt, anregend und fördernd zu wirken", behandelt besonders ausführlich die photochemischen Prozesse, die für die Lichttherapie und Photophysiologie von Bedeutung sind. Kap. I befaßt sich mit den verschiedenen Eigenschaften der strahlenden Energie, Kap. II u. III mit der Valenztheorie (des Verfassers) und den Gesetzen der Photochemie in elementarer Darstellung. Kap. IV u. V geben eine große Anzahl von Beispielen der Photokatalyse und der Lichtreaktionen; und in dieser Zusammenstellung machen sie allein schon das Buch empfehlenswert. Kap. VI u. VII sind den Lichtquellen und der photochemischen Versuchstechnik gewidmet. Das letzte Kapitel, Kap. VIII, entwickelt in leichtverständlicher Form die Grundgleichungen der Lichtreaktionen.

Als erste, gut lesbare Einführung in die Photochemie eignet sich dieser Leitfaden sehr gut.

Albrecht.

E. Günther, Physikalisches Arbeitsbuch. 1. Teil, Unterstufe. Gr.-8°. IX u. 238 S. Mit 168 Abb. u. 4 Tafeln. Frankfurt a. M., M. Diesterweg. 1928. Geb. RM 4.60.

Das vorliegende Werk wird von jedem Physiklehrer mit Freude begrüßt werden, dem es in seinem Unterricht mehr darauf ankommt, ein freudiges Mitarbeiten und tiefgehendes Verständnis des Wesentlichen auf Seiten der Schüler zu erzielen als Systematik und Vollständigkeit des dargebotenen Stoffes um jeden Preis, und dem die Wege, auf denen man physikalische Erkenntnis gewinnt, nicht weniger wichtig sind als die Gesetze selbst. Das Buch vertritt die Idee des „Arbeitsunterrichts", in dem die Eigentätigkeit des Schülers geradezu das Material für den Fortgang des Unterrichts bereitstellt.

Kennzeichnend für diese Einstellung des Buches ist einmal die Stoffgruppierung, die vor allem durch methodische, weniger durch systematische Rücksichten bestimmt ist. So steht am Anfang ein Kapitel, in dem an verschiedenen einfachen Messungen ein erster gründlicher Einblick in das Wesen physikalischer Arbeitsweise gewonnen wird. Es folgen Wärmelehre, Optik, Mechanik, Akustik, Elektrizitätslehre, und den Abschluß bildet ein Kapitel „Energieumwandlung und Wirkungsgrad", in dem freilich der Energiesatz selber nicht die Behandlung erfährt, die ihm gebührt. Ein Anhang enthält Einheiten, Formeln und Konstanten. Die Darstellung im einzelnen verwebt aufs Glücklichste die Idee der Schülerübungen in den Unterricht, so daß das Buch als eine Anweisung erscheint, wie man sich eine überzeugende Antwort auf die interessanten Fragen holen kann, die es stellt oder anregt. In diesem Sinn typisch ist die Betonung der Genauigkeitsfragen, vor allem aber die Art der Aufgaben, die zum großen Teil zeigen, wie man gerade außerhalb des Schulzimmers fruchtbare Physik treiben kann (Wasserführung eines Baches, barometrische Höhenmessung). Wertvoll sind zahlreiche technische Ratschläge und eine Reihe von Anregungen für den Werkunterricht, die durch mehrere Photographien aufs Beste unterstützt werden.

E. Nies.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Berlin Dr. Ing. Otto Lormann für Photogrammetrie, an der Universität Königsberg Dr. Ernst Reichenbächer für theoretische Physik.

Ernannt: Der Privatdozent für allgemeine und angewandte physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Ing. Eugen Elöd zum planmäßigen a. o. Professor ebenda, der ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Kiel Dr. Hans Geiger in gleicher Eigenschaft an der Universität Tübingen, Dr. Fräulein Ellen Gleditsch zum Professor der Chemie an der Universität Oslo.

Gesuche.

PHYSIKER

5 Jahre Praxis, Erfahrung i. Spektroskopie u. a. verw. Gebieten. auch phys.-chem. gearbeitet, Hochvakuumfachmann, zuletzt im Lehramt (Werkschule) tätig

sucht selbständige Stellung.

Angeb. sind zu richt. u. S.H. 19 a. d. Verlag d. Zeitschrift

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Digitized by Google

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 15.70 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 11.20, im Ausland $ 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 19. Ausgegeben am 1. Oktober 1929. Nr. 791. Printed in Germany. 30. Jahrgang.

INHALT:

K. Scheel, Hans Boas. S. 609—611.

Originalmitteilungen:

H. Falkenhagen und M. Dole, Die innere Reibung von elektrolytischen Lösungen und ihre Deutung nach der Debyeschen Theorie. S. 611—622.

K. Bennewitz, C. Wagner und K. Küchler. Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten in gemischten Elektrolytlösungen und ihre Deutung im Sinne der Theorie von Debye, Hückel und Onsager. S. 623—634.

R. G. Loyarte und A. T. Williams, Das Absorptionsspektrum des Nickeldampfes. Neue Multipletten des Nickels (I). S. 634 bis 640.

M. M. Gurevič, Eine Vektordarstellung der photometrischen Größen. S. 640—644.

Vorträge und Diskussionen der Theoretisch-physikalischen Konferenz in Charkow (19.—25. Mai 1929).

V. Fréedericksz und A. Isakson, Einige Bemerkungen über die Feldgeometrie. S. 645.

J. Grommer, Eine kleine Bemerkung zur neuen Einsteinschen Feldtheorie. S. 645—646.

H. Mandel, Über den Zusammenhang zwischen der Einsteinschen Theorie des Fernparallelismus und der fünfdimensionalen Feldtheorie. S. 646—648.

I. Tamm und M. Leontowitsch, Über die Lösung einiger Probleme in der neuen Feldtheorie. S. 648.

V. Fock und D. Iwanenko, Zur Quantengeometrie. S. 648—652.

I. Tamm, Die Einsteinsche einheitliche Feldtheorie und die Quantentheorie. S. 652—654.

V. Fock, Über den Begriff der Geschwindigkeit in der Diracschen Theorie des Elektrons. S. 654.

L. Landau, Zum spin-Effekt im Mehrkörperproblem. S. 654—655.

Besprechungen:

O. Richter und R. v. Voss, Bauelemente der Feinmechanik. S. 655—656.

H. Weinreich, Bildungswerte der Technik. S. 656—657.

P. Werk, Die Bildtelegraphie. S. 657.

W. Gent, Die Philosophie des Raumes und der Zeit. S. 657.

G. Stracke, Bahnbestimmung der Planeten und Kometen. S. 657.

Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1929/30. S. 657—664.

Berichtigung. S. 664.

Personalien. S. 664.

Angebote. S. 664.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Digitized by Google

Franz Schmidt & Haensch, Berlin S 42

Optisch-Mechanische Werkstätten

Gegründet 1864

Unimeter nach Bloch D. R. P.

Leukometer nach Bloch

Unimeter nach Bloch

Zerstreuungsglasprüfer nach Bloch

Polarisations-Spektral-Apparate und Photometer

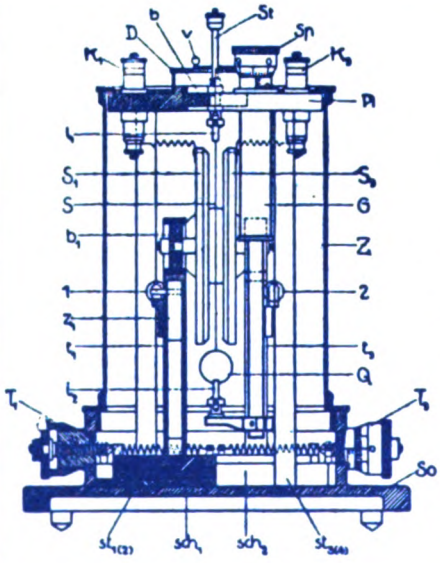
Spektographen

für das sichtbare und unsichtbare Gebiet

Ausführliche Druckschriften bereitwilligst

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923. Seite 166—170

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 19 | 1. Oktober 1929 | 30. Jahrgang

Redaktionsschluß für Nr. 21 am 15. Oktober 1929.

INHALT:

K. Scheel, Hans Boas. S. 609.

Originalmitteilungen:

H. Falkenhagen u. M. Dole, Die innere Reibung von elektrolytischen Lösungen und ihre Deutung nach der Debyeschen Theorie. S. 611.

K. Bennewitz, C. Wagner u. K. Küchler, Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten in gemischten Elektrolytlösungen und ihre Deutung im Sinne der Theorie von Debye, Hückel und Onsager. S. 623.

R. G. Loyarte und A. T. Williams, Das Absorptionsspektrum des Nickeldampfes. Neue Multipletten des Nickels (I). S. 634.

M. M. Gurevič, Eine Vektordarstellung der photometrischen Größen. S. 640.

Vorträge und Diskussionen der theoretisch-physikalischen Konferenz in Charkow (19.—25. Mai 1929).

V. Fréedericksz u. A. Isakson, Einige Bemerkungen über die Feldgeometrie. S. 645.

J. Grommer, Eine kleine Bemerkung zur neuen Einsteinschen Feldtheorie. S. 645.

H. Mandel, Über den Zusammenhang zwischen der Einsteinschen Theorie des Fernparallelismus und der fünfdimensionalen Feldtheorie. S. 646.

Ig. Tamm u. M. Leontowitsch, Über die Lösung einiger Probleme in der neuen Feldtheorie. S. 648.

V. Fock und D. Iwanenko, Zur Quantengeometrie. S. 648.

V. Ambarzumian, Lineare Geometrie im Hilbertschen Raum. S. 651.

Ig. Tamm, Die Einsteinsche einheitliche Feldtheorie und die Quantentheorie. S. 652.

V. Fock, Über den Begriff der Geschwindigkeit in der Diracschen Theorie des Elektrons. S. 654.

L. Landau, Zum spin-Effekt im Mehrkörperproblem. S. 654.

Besprechungen:

O. Richter u. R. v. Voß, Bauelemente der Feinmechanik. S. 655.

H. Weinreich, Bildungswerte der Technik. S. 656.

P. Werk, Die Bildtelegraphie. S. 657.

W. Gent, Die Philosophie des Raumes und der Zeit. S. 657.

G. Stracke, Bahnbestimmung der Planeten und Kometen. S. 657.

Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1929/30. S. 657.

Berichtigung. S. 664.

Personalien. S. 664.

Angebote. S. 664.

Hans Boas.

Von K. Scheel.

Hans Boas vollendet am 20. September d. J. sein 60. Lebensjahr. Geboren in Landsberg an der Warthe, studierte er von 1890 bis 1895 in Charlottenburg, Zürich und Berlin und bekleidete von 1895 bis 1897 eine Assistentenstelle am Physikalischen Institut der Universität Kiel. In diese Zeit fallen einige kleinere Veröffentlichungen in der Zeitschr. f. Instrumentenkunde, von denen hier nur diejenigen über die Anwendung der Irisblende zu photographischen Verschlüssen und über eine selbsttätige Quecksilber-Luftpumpe genannt seien.

Seine technische Laufbahn begann Boas im Herbst 1897 bei der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft, wo er die Röntgenabteilung übernahm, die bis dahin der Glühlampenfabrik angegliedert war. Nachdem er schon vorher Untersuchungen über den Funkeninduktor angestellt hatte, gelang es ihm zunächst, einen neuen Typ zu konstruieren, der an Leistung und Haltbarkeit die damals hergestellten Apparate nicht unerheblich übertraf. Arbeiten mit dem Platinunterbrecher führten zum Bau eines Unterbrechers mit abgeschlossener Gaskammer, einer Einrichtung, die späterhin bei der Erzeugung von Lichtbogenschwingungen ein erweitertes Anwendungsgebiet eroberte. Noch im Herbst 1897 baute Boas dann den Quecksilberunterbrecher mit umlaufendem Quecksilberstrahl, der sich später unter dem Namen Turbinenunterbrecher einführte und noch heute als bester Unterbrecher in der Röntgentechnik verwendet wird.

In diese Zeit fallen die ersten Versuche Marconis, mittels Hertzscher Schwingungen eine Nachrichten-Übermittlung auf größere Entfernungen zustande zu bringen. Die deutsche

Digitized by Google

Heeresleitung erkannte sehr bald die Wichtigkeit solcher Versuche und unterstützte die auf dieses Ziel gerichteten Arbeiten des Hauptmann von Sigsfeld von der Luftschifferabteilung, die allerdings zunächst nur mit recht primitiven Mitteln durchgeführt werden konnten. Freundschaftliche Beziehungen, die sich zwischen v. Sigsfeld und Boas in der Berliner Physikalischen Gesellschaft anbahnten, führten sehr bald zu einer Gemeinschaftsarbeit beider Männer, die in Kürze bemerkenswerte Erfolge zeitigte. Es wurde für die Luftschifferabteilung ein vollständiger Sendewagen mit einem Benzinmotor und angeschlossener Dynamomaschine gebaut mit allem Zubehör, das zur Erzeugung von Schwingungen in einem Luftdraht größerer Abmessungen nötig war. Bei den Versuchen diente ein Fesselballon als Träger der Antenne; die Antenne selbst war das Drahtseil, das den Ballon hielt. Die Funkenstrecke wurde zwischen dem Seilende und der Erde angeordnet. Mit dieser Einrichtung war es ohne weiteres möglich, vom Tempelhofer Feld bei Berlin nach Jüterbog, also auf eine Entfernung von etwa 60 km, Zeichen zu übermitteln. Außer diesen Versuchen, die sich der Marconischen Anordnung genau anschlossen, wurden auch noch Versuche mit einem normalen großen Sender genau nach dem Hertzschen Typ ausgeführt, die ebenfalls gute Resultate ergaben. — Leider nahm diese vielversprechende Gemeinschaftsarbeit ein jähes Ende, als Boas im Jahre 1901 aus äußeren Gründen aus der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft ausschied.

Nach einer längeren, aus Gesundheitsgründen unternommenen Reise nach dem Süden hätte Boas im Juni 1902 bei der AEG wieder eintreten können. Er zog es vor, sich ein neues unabhängiges Arbeitsgebiet zu suchen und erwarb am 1. Juli 1902 eine kleine Fabrik, in der Telegraphenapparate, besonders solche für die Eisenbahnverwaltung, hergestellt wurden. Da diese Fabrikation sich sehr bald als unrentabel herausstellte, nahm Boas die Erzeugung von Funkeninduktoren und Laboratoriumsgeräten auf, für die er guten Absatz fand. Drahtlose Geräte wurden damals nur wenig begehrt.

In diese Zeit fällt die Gründung der Militärtechnischen Akademie in Berlin, zu deren Aufgaben die Untersuchung der Vorgänge beim Schuß und der fliegenden Geschosse gehörte. An der Lösung dieser Aufgaben hat Boas einen hervorragenden wissenschaftlichen Anteil. Er erhielt den Auftrag, eine Einrichtung zur Reihenphotographie schneller Vorgänge zu entwickeln, und zwar sollten 5000 Bilder in der Sekunde aufgenommen werden. Bei der Lösung des Problems wurde das Licht durch eine Funkenentladung erzeugt; die Kapazität wurde durch eine besonders dazu gebaute Hochfrequenz-Wechselstrommaschine von 2500 Perioden geladen, und es war nun notwendig, den Vorgang der Ladung und Entladung so genau einregulieren zu können, daß man sowohl 5000, 2500 und weniger Funken in genau gleichen Zeitabständen erhalten konnte. Das führte zum Bau des Resonanztransformators mit veränderlicher Koppelung, der sich schnell einbürgerte. Der Bau der 2500 Periodenmaschine und der genaue Abstand der einzelnen Funkenentladungen voneinander, die einen reinen Ton lieferten, gaben Boas Anlaß, auf diesem Wege einen tönenden Sender für drahtlose Telegraphie herzustellen.

Nachdem auch Versuche der deutschen Marine im Jahre 1910 gelehrt hatten, daß bei der gleichen Energie mit Hochfrequenz erheblich größere Räume mit Sicherheit überbrückt werden konnten, als mit dem langsamen Einzelfunken, konnte Boas sein Fabrikationsgebiet für Einrichtungen für drahtlose Telegraphie beträchtlich erweitern. In diese Periode des Schaffens fallen die Konstruktionen eines Oszillographen, einer verbesserten Glimmlichtröhre, mit deren Hilfe es gelang, Schwingungen von Bruchteilen einer Millionstel Sekunde einwandfrei darzustellen, und eines Drehkondensators mit vollständiger Raumausnutzung, in dem die üblichen Flachplatten durch Halbzylindermäntel ersetzt waren. — Einen großen Erfolg erzielte Boas durch Verwendung des schwerschmelzbaren Wolframs in der Löschfunkenstrecke. Es gelang, die Löschwirkung durch Verringerung des Abstandes zwischen den Elektroden so zu steigern, daß eine solche Funkenstrecke nahezu theoretisch mögliche Kopplung zuließ. Diese neue Funkenstrecke ist dann in der Folgezeit viel verwendet worden.

Das Vorstehende ist nur ein kleiner Ausschnitt

Digitized by Google

aus Boas' erfolgreicher wissenschaftlicher und konstruktiver Tätigkeit. Die letzten 27 Jahre war Boas notgedrungen Fabrikant, aber seine Neigung galt der Förderung der praktischen Physik, die ihm außerordentlich viel verdankt. Diesem Danke hat die Technische Hochschule Berlin öffentlich Ausdruck gegeben, indem sie Boas aus Anlaß seines 25jährigen Geschäftsjubiläums am 1. Juli 1927 die Würde eines Dr.-ing. ehrenhalber verlieh.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die innere Reibung von elektrolytischen Lösungen und ihre Deutung nach der Debyeschen Theorie.

Von H. Falkenhagen und M. Dole.

§ 1. Einleitende Vorbemerkungen.

Wie in der vorstehenden Arbeit gezeigt werden soll, gestattet es das Bild der Ionenwolke, die für die neuere elektrostatische Elektrolyttheorie charakteristisch ist, die merkwürdige Abhängigkeit des Koeffizienten der inneren Reibung starker Elektrolyte von der Konzentration für große Verdünnung auf Grund einer Deformierung der Ionenatmosphäre zu verstehen.

Jones und Dole[1]) zeigten kürzlich experimentell, daß die relative innere Reibung $\frac{\eta_\mu}{\eta_0}$ sehr verdünnter Lösungen mit der Quadratwurzel aus der Konzentration ansteigt. (η_μ = Koeffizient der inneren Reibung bei der Äquivalentkonzentration μ (in Äquivalent pro Liter Lösung); η_0 = Koeffizient der inneren Reibung für $\mu = 0$). Aus den Messungen von K. Schneider[2]) an $KClO_3$ ergibt sich ferner, daß, trotzdem in konzentrierten Lösungen eine Verminderung der inneren Reibung gegenüber der für reines Wasser auftritt, in sehr verdünnten Lösungen ebenfalls eine Vergrößerung des Koeffizienten der inneren Reibung gemäß dem Quadratwurzelgesetz auftritt. In nachstehender Tabelle sind einige A-Werte für einige Elektrolyte nach neueren Messungen wiedergegeben. Dabei ist

$$\eta_\mu = \eta_0 (1 + A \sqrt{\mu}). \tag{1}$$

Tabelle I.

Elektrolyt	Typus	Temperatur in Celsius	A
$LiNO_3$	1 — 1 wertig	18° C	0,0082
$LiIO_3$	1 — 1 „	18° „	0,0108
KJ	1 — 1 „	18° „	0,0029
KNO_3	1 — 1 „	18° „	0,0008
C_sNO_3	1 — 1 „	18° „	0,0103
C_sNO_3	1 — 1 „	0° „	0,0149
B_aCl_2	1 — 2 „	25° „	0,0201

Wir wollen in dieser ersten Notiz, um das Wesentliche der theoretischen Deutung besser hervortreten zu lassen, zunächst den einfachsten Fall von binären Elektrolyten mit Ionen gleicher Beweglichkeit behandeln und behalten uns die Diskussion des allgemeinen Falles einfacher Elektrolyte für eine spätere Notiz vor. Hier soll es uns vor allem darauf ankommen, zu zeigen, daß die Abhängigkeit der relativen inneren Reibung von der Quadratwurzel aus der Konzentration eine Folge der interionischen Coulombschen Kräfte ist. Es mögen zunächst die allgemeinen Grundgleichungen für unser Problem entwickelt werden.

1) J. Jones und M. Dole, erscheint in Journ. Amer. Chem. Soc.
2) K. Schneider, Dissertation Rostock 1910.

Digitized by Google

§ 2. Die allgemeinen Grundgleichungen für das Problem der inneren Reibung in starken Elektrolyten.

Die Ionen in vollkommen dissoziierten Elektrolytlösungen sind nicht völlig regellos verteilt, vielmehr ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich in der Umgebung eines Ions die entgegengesetzt geladenen Ionen befinden, größer als die für die Ionen mit derselben Ladung; es überwiegen folglich im zeitlichen Mittel z. B. in der Umgebung eines positiven Ions stets die negativen Ionen. Diese Eigenheit starker Elektrolyte läßt sich vermöge einer Folge von Verteilungsfunktionen w_{iP}^{jQ} quantitativ erfassen[1]), die in folgender Weise definiert sind. Wir denken uns zwei im Raume festliegende Volumelemente dS_P und dS_Q an den Stellen P und Q. Wir nennen die Zeitintervalle, während welcher sich in dS_P ein Ion der Sorte i und gleichzeitig in dS_Q ein Ion der Sorte j befinden, t_{iP}^{jQ}; dabei denken wir uns die Beobachtung während einer Zeit τ, die groß gegenüber t_{iP}^{jQ} ist, ausgeführt. Es gilt dann

$$\frac{t_{iP}^{jQ}}{\tau} = w_{iP}^{jQ}\, dS_P\, dS_Q;$$

$w_{iP}^{jQ}\, dS_P\, dS_Q$ bedeutet demnach die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich in dS_Q ein Ion der Sorte j aufhält, während sich gleichzeitig ein Ion der Sorte i in dS_P befindet. Führen wir noch die mittlere Geschwindigkeit der j-Ionen in der Umgebung eines i-Ions: $\mathfrak{v}_{iP}^{jQ}$ ein und bedeutet $\mathfrak{v}_{jQ}^{iP}$ entsprechend die Geschwindigkeit der i-Ionen in der Nähe eines j-Ions, so haben die Verteilungsfunktionen w_{iP}^{jQ}, wie in den soeben zitierten Arbeiten abgeleitet worden ist[2]), die folgenden partiellen Differentialgleichungen zu erfüllen:

$$\frac{\partial w_{iP}^{jQ}}{\partial t} = -\left[\mathrm{div}_Q\left(w_{iP}^{jQ}\,\mathfrak{v}_{iP}^{jQ}\right) + \mathrm{div}_P\left(w_{jQ}^{iP}\,\mathfrak{v}_{jQ}^{iP}\right)\right]. \tag{2}$$

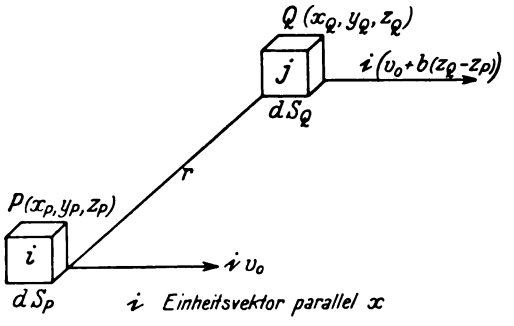


Fig. 1.

Die Indices P bzw. Q, mit denen div versehen ist, sollen darauf hinweisen, daß die jeweiligen partiellen Differentialquotienten nach den Koordinaten von P: x_P, y_P, z_P bzw. nach denen von Q: x_Q, y_Q, z_Q zu bilden sind.

Um nun den Koeffizienten der inneren Reibung zu berechnen, nehmen wir ein Geschwindigkeitsgefälle an und berechnen die Kraftübertragung, welche von den rascher eilenden Ionen durch ein Quadratzentimeter, das senkrecht zum Gradienten der Geschwindigkeit gelegen ist, auf die langsameren Ionen statthat. Die Geschwindigkeit möge sich längs der z-Achse linear ändern. Das i-Ion möge gegenüber dem j-Ion zufolge diesem Geschwindigkeitsgefälle eine geringere Geschwindigkeit besitzen (vgl. Fig. 1). Die mittlere Geschwindigkeit[3]) des j-Ions infolge der Wärmebewegung ist

$$\frac{-kT}{\varrho_j w_{iP}^{jQ}}\,\mathrm{grad}_Q\, w_{iP}^{jQ}.$$

Hierin bedeuten k die Boltzmannsche Konstante $\left(k = 1{,}371 \times 10^{-16}\ \frac{\mathrm{erg}}{\mathrm{grad}}\right)$, T die absolute Temperatur und ϱ_j die Reibungsgröße des Ions der Sorte j. Wirkt noch eine äußere Kraft $\mathfrak{K}_{iP}^{jQ}$ auf das j-Ion ein, so ist die Geschwindigkeit infolge dieser Kraft $\frac{\mathfrak{K}_{iP}^{jQ}}{\varrho_j}$.

Die Gesamtgeschwindigkeit des j-Ions ist folglich

$$\mathfrak{v}_{iP}^{jQ} = \left[\mathfrak{K}_{iP}^{jQ} - \frac{kT}{w_{iP}^{jQ}}\,\mathrm{grad}_Q\, w_{iP}^{jQ}\right]\frac{1}{\varrho_j} + \mathfrak{i}\,(v_0 + b\,(z_Q - z_P)). \tag{3}$$

1) Siehe L. Onsager, Physik. Zeitschr. **28**, 277, 1927. Wir schließen uns hier der Darstellung an, die P. Debye und H. Falkenhagen in ihrer Arbeit über die Dispersion der Leitfähigkeit gegeben haben. s. Physik. Zeitschr. **29**, 401 ff. 1928.

2) S. die Arbeit von P. Debye und H. Falkenhagen l. c. Gl. (6).

3) S. L. Onsager l. c.

Digitized by Google

Hierin kennzeichnet $\mathfrak{i}$ den Einheitsvektor parallel der x-Richtung; $v_0 + b(z_Q - z_P)$ wäre die Geschwindigkeit des j-Ions, wenn man von äußeren Kräften und Brownscher Bewegung absehen würde; $b(z_Q - z_P)$ ist demnach die Geschwindigkeitszunahme des j-Ions gegenüber dem i-Ion. Die Konstante b ist ein Maß für den Geschwindigkeitsgradienten. Ähnlich ergibt sich für die Gesamtgeschwindigkeit des i-Ions in dS_P:

$$\mathfrak{v}_{jQ}^{iP} = \left[\mathfrak{K}_{jQ}^{iP} - \frac{kT}{w_{jQ}^{iP}} \operatorname{grad}_P w_{jQ}^{iP}\right] \frac{1}{\varrho_i} + \mathfrak{i} v_0 . \tag{3'}$$

Wenn keine äußeren Kräfte auf das i-Ion einwirken würden und außerdem keine Brownsche Bewegung der Ionen existieren würde, wäre $\mathfrak{v}_{jQ}^{iP}$ parallel x gerichtet und würde den konstanten Betrag der Geschwindigkeit v_0 haben. Gehen wir mit (3) und (3') in (2), so haben die Verteilungsfunktionen w_{iP}^{jQ} die partiellen Differentialgleichungen zu erfüllen:

$$\begin{aligned}\frac{\partial w_{iP}^{jQ}}{\partial t} = &- \frac{1}{\varrho_j} \operatorname{div}_Q \left[w_{iP}^{jQ} \mathfrak{K}_{iP}^{jQ} - kT \operatorname{grad}_Q w_{iP}^{jQ}\right] - \operatorname{div}_Q \left(w_{iP}^{jQ}, \mathfrak{i}(v_o + b(z_Q - z_P))\right) \\ &- \frac{1}{\varrho_i} \operatorname{div}_P \left[w_{jQ}^{iP} \mathfrak{K}_{jQ}^{iP} - kT \operatorname{grad}_P w_{jQ}^{iP}\right] - \operatorname{div}_P \left(w_{jQ}^{iP}, \mathfrak{i} v_o\right).\end{aligned} \tag{4}$$

Dabei ist $w_{iP}^{jQ} = w_{jQ}^{iP}$, wie man aus der Definition der Verteilungsfunktionen leicht erkennt[1]).

Für unser Problem haben wir es mit einem stationären Fall zu tun; folglich ist

$$\frac{\partial w_{iP}^{jQ}}{\partial t} = 0 ;$$

ferner ist:

$$\mathfrak{K}_{iP}^{jQ} = - e_j \operatorname{grad}_Q \psi_{iP}^{Q} \tag{5}$$

$$\mathfrak{K}_{jQ}^{iP} = - e_i \operatorname{grad}_P \psi_{jQ}^{P} . \tag{5'}$$

Hierin bedeutet ψ_{iP}^{Q} das Potential, welches die Ionenatmosphäre des i-Ions an der Stelle des j-Ions hervorruft; ähnlich ist ψ_{jQ}^{P} das Potential, welches von der Ionenwolke des j-Ions herrührt, an der Stelle des i-Ions.

Diese beiden Potentiale müssen den Poissonschen partiellen Differentialgleichungen genügen:

$$\operatorname{div}_Q \operatorname{grad}_Q \psi_{iP}^{Q} = - \frac{4\pi}{D} \sum_j n_{iP}^{jQ} e_j = - \frac{4\pi}{n_i D} \sum_j w_{iP}^{jQ} e_j \tag{6}$$

$$\operatorname{div}_P \operatorname{grad}_P \psi_{jQ}^{P} = - \frac{4\pi}{D} \sum_i n_{jQ}^{iP} e_i = - \frac{4\pi}{n_j D} \sum_i w_{jQ}^{iP} e_i . \tag{6'}$$

Hierin ist die Zahl der Ionen der Sorte j im cm³, welche in der Umgebung eines i-Ions liegen, mit n_{iP}^{jQ} und die Zahl der betreffenden i-Ionen pro cm³ in der Umgebung eines j-Ions mit n_{jQ}^{iP} bezeichnet. Diese sind nach (6) und (6') mit den entsprechenden Verteilungsfunktionen verknüpft. D bedeutet die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Betrachten wir den Spezialfall eines homogenen stromlosen Elektrolyten und ist $v_0 = b = 0$, so gilt nach (3, 3') u. (5, 5')

$$- w_{iP}^{jQ} e_j \operatorname{grad}_Q \psi_{iP}^{Q} - kT \operatorname{grad}_Q w_{iP}^{jQ} = 0 \tag{7}$$

$$- w_{jQ}^{iP} e_i \operatorname{grad}_P \psi_{jQ}^{P} - kT \operatorname{grad}_P w_{jQ}^{iP} = 0. \tag{7'}$$

Diese Gleichungen können wir sofort integrieren und erhalten für die Verteilungsfunktionen:

$$w_{iP}^{jQ} = n_i n_j e^{-\frac{e_j \psi_{iP}^{Q}}{kT}} \tag{8}$$

$$w_{jQ}^{iP} = n_i n_j e^{-\frac{e_i \psi_{jQ}^{P}}{kT}} . \tag{8'}$$

Dabei ist die multiplikative Konstante $n_i n_j$ so bestimmt, daß in weiter Entfernung vom zentralen Ion die regellose, der vorgegebenen Dichte entsprechende, Verteilung herauskommt. Es entstehen zwei

1) Zur näheren Orientierung vgl. die l. c. zitierte Arbeit von P. Debye und H. Falkenhagen S. 402 und 403.

Digitized by Google

Ausdrücke, für welche einmal $e_j \psi_{iP}^{Q}$ und zweitens $e_i \psi_{jQ}^{P}$ maßgebend sind. Unsere Approximation gilt nur soweit, wie die beiden Ausdrücke (8) und (8′) übereinstimmen, was bei genügend kleinen Konzentrationen der Fall ist. Denn dann ist das in der Umgebung eines Ions bestehende Potential seiner Ladung direkt proportional und hängt nur noch von der Entfernung r des i-Ions vom j-Ion ab. Setzt man nämlich

$$\psi_{iP}^{Q} = e_i g(r) \tag{9}$$

$$\psi_{jQ}^{P} = e_j g(r), \tag{9'}$$

so entsteht nach den Poissonschen Gleichungen (6) und (6′) vermöge (9) und (9′), wenn man in (8) und (8′) die Exponentialfunktionen durch ihre zwei ersten Glieder ersetzt, für $g(r)$ die zuerst von P. Debye und E. Hückel[1]) zugrundegelegte Differentialgleichung

$$\Delta g(r) = \frac{4\pi}{DkT} \sum_j n_j e_j^2 g(r) = \varkappa^2 g(r). \tag{10}$$

Sie hat bei Vernachlässigung des Ionendurchmessers die bekannte zuerst von P. Debye und E. Hückel benutzte Lösung

$$g(r) = \frac{e^{-\varkappa r}}{Dr}. \tag{11}$$

Damit gilt für die Potentiale ψ_{iP}^{Q} bzw. ψ_{jQ}^{P}:

$$\psi_{iP}^{Q} = \frac{e_i e^{-\varkappa r}}{Dr} \tag{12}$$

$$\psi_{jQ}^{P} = \frac{e_j e^{-\varkappa r}}{Dr} \tag{12'}$$

und die Verteilungsfunktionen nehmen für unseren Spezialfall die Form an

$$w_{iP}^{jQ} = w_{jQ}^{iP} = n_i n_j \left(1 - \frac{e_i e_j}{DkT} \frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right). \tag{13}$$

Dieser Ausdruck ist bekanntlich für die Thermodynamik elektrolytischer Lösungen von größter Wichtigkeit geworden.

Wir benötigen die Formel (13) für später und haben sie daher hier noch einmal kurz abgeleitet. Wir kehren jetzt wieder zu den allgemeinen Überlegungen zurück. Zur Vereinfachung der Schreibweise setzen wir in (4)

$$w_{iP}^{jQ} = w_{jQ}^{iP} = f_{ij}. \tag{14}$$

Vermöge (5) (5′) (6) (6′) geht (4) dann über in

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{ij}}{\partial t} = {} & \frac{1}{\varrho_j}\left[kT\Delta_Q f_{ij} - \frac{4\pi n_j e_j}{D}\sum_p f_{ip}\, e_p\right] - \operatorname{div}_Q\left(f_{ij},\ \mathrm{i}(v_0 + b(z_Q - z_P))\right) \\ & + \frac{1}{\varrho_i}\left[kT\Delta_P f_{ij} - \frac{4\pi n_i e_i}{D}\sum_p f_{pj}\, e_p\right] - \operatorname{div}_P\left(f_{ij},\ \mathrm{i}v_0\right). \end{aligned} \tag{15}$$

Führen wir jetzt die relativen Koordinaten

$$x = x_Q - x_P, \qquad y = y_Q - y_P, \qquad z = z_Q - z_P \tag{16}$$

ein und setzen

$$f_{ij}(x_Q - x_P,\ y_Q - y_P,\ z_Q - z_P) = F_{ij}(x,\ y,\ z). \tag{17}$$

so gilt

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{ij}}{\partial x_Q} &= \frac{\partial F_{ij}}{\partial x}, & \frac{\partial f_{ij}}{\partial x_P} &= -\frac{\partial F_{ij}}{\partial x}, \\ \frac{\partial^2 f_{ij}}{\partial x_Q^2} &= \frac{\partial^2 F_{ij}}{\partial x^2}, & \frac{\partial^2 f_{ij}}{\partial x_P^2} &= \frac{\partial^2 F_{ij}}{\partial x^2}. \end{aligned} \tag{18}$$

Damit entsteht aus (15) das System der partiellen Differentialgleichungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{ij}}{\partial t} = {} & kT\left(\frac{1}{\varrho_i} + \frac{1}{\varrho_j}\right)\Delta F_{ij} - \frac{4\pi}{D}\left[\frac{n_i e_i}{\varrho_i}\sum_p e_p F_{pj} + \frac{n_j e_j}{\varrho_j}\sum_p e_p F_{ip}\right] \\ & - \operatorname{div}\left(F_{ij},\ \mathrm{i}(v_0 + bz)\right) + \operatorname{div}\left(F_{ij},\ \mathrm{i}v_0\right). \end{aligned} \tag{19}$$

1) P. Debye und E. Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 185, 305, 1923.

Digitized by Google

Nun ist, wenn $\mathfrak{A}$ ein Vektor, φ ein Skalar ist

$$\operatorname{div}(\varphi, \mathfrak{A}) = \varphi \operatorname{div} \mathfrak{A} + \mathfrak{A} \Delta \varphi .$$

Wenden wir diese Formel auf

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{i}(v_0 + bz) ; \quad \varphi = F_{ij}$$

an, so ergibt sich für die Verteilungsfunktionen F_{ij} folgendes Differentialgleichungensystem:

$$\frac{\partial F_{ij}}{\partial t} = kT\left(\frac{1}{\varrho_i} + \frac{1}{\varrho_j}\right) \Delta F_{ij} - \frac{4\pi}{D}\left[\frac{n_i e_i}{\varrho_i} \sum_p e_p F_{pj} + \frac{n_j e_j}{\varrho_j} \sum_p e_p F_{ip}\right] - bz \frac{\partial F_{ij}}{\partial x}. \tag{20}$$

Da wir es bei unserem Problem stets mit dem stationären Fall zu tun haben $\left(\frac{\partial F_{ij}}{\partial t} = 0\right)$, liegen dem folgenden die Gleichungen

$$kT\left(\frac{1}{\varrho_i} + \frac{1}{\varrho_j}\right) \Delta F_{ij} - \frac{4\pi}{D}\left[\frac{n_i e_i}{\varrho_i} \sum_p e_p F_{pj} + \frac{n_j e_j}{\varrho_j} \sum_p e_p F_{ip}\right] = bz \frac{\partial F_{ij}}{\partial x} \tag{21}$$

zugrunde.

Für $b = 0$ hatten wir die Lösung dieses Gleichungskomplexes schon abgeleitet und schreiben sie als Nullösung nach (13) in der Form:

$$\begin{aligned} F_{11}^0 &= n_1^2\left(1 - \frac{e_1^2}{DkT}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right), \\ F_{22}^0 &= n_2^2\left(1 - \frac{e_2^2}{DkT}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right), \\ F_{12}^0 &= F_{21}^0 = n_1 n_2\left(1 - \frac{e_1 e_2}{DkT}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right). \end{aligned} \tag{22}$$

Für kleine b werden nun die Abweichungen von der Nullösung sehr gering sein und wir dürfen daher setzen:

$$F_{ij} = F_{ij}^0 + G_{ij}. \tag{23}$$

Dabei sind die G_{ij} als klein gegenüber den F_{ij}^0 zu denken.

Wir lösen folglich das Problem der inneren Reibung in erster Näherung, wenn wir (23) in (21) substituieren, also fernerhin das folgende Gleichungssystem benutzen:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{2kT}{\varrho_1}\Delta G_{11} - \frac{4\pi n_1 e_1}{D\varrho_1}(e_1 G_{11} + e_2 G_{21}) - \frac{4\pi n_1 e_1}{D\varrho_1}(e_1 G_{11} + e_2 G_{12}) = zb\frac{\partial F_{11}^0}{\partial x} \\ &\frac{2kT}{\varrho_2}\Delta G_{22} - \frac{4\pi n_2 e_2}{D\varrho_2}(e_1 G_{12} + e_2 G_{22}) - \frac{4\pi n_2 e_2}{D\varrho_2}(e_1 G_{21} + e_2 G_{22}) = zb\frac{\partial F_{11}^0}{\partial x} \\ &\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right)kT\Delta G_{12} - \frac{4\pi n_1 e_1}{D\varrho_1}(e_1 G_{12} + e_2 G_{22}) - \frac{4\pi n_2 e_2}{D\varrho_2}(e_1 G_{11} + e_2 G_{12}) = -zb\frac{\partial F_{11}^0}{\partial x} \\ &\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right)kT\Delta G_{21} - \frac{4\pi n_2 e_2}{D\varrho_2}(e_1 G_{11} + e_2 G_{21}) - \frac{4\pi n_1 e_1}{D\varrho_1}(e_1 G_{21} + e_2 G_{22}) = -zb\frac{\partial F_{11}^0}{\partial x}. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Denn es gilt nach (22)

$$\frac{\partial F_{22}^0}{\partial x} = \frac{\partial F_{11}^0}{\partial x}; \qquad \frac{\partial F_{12}^0}{\partial x} = \frac{\partial F_{21}^0}{\partial x} = -\frac{\partial F_{11}^0}{\partial x}. \tag{25}$$

Von diesem System (24) muß man sich Lösungen zu verschaffen suchen. Führen wir Polarkoordinaten ein

$$\begin{aligned} x &= r \sin\vartheta \sin\varphi \\ y &= r \sin\vartheta \cos\varphi \\ z &= r \cos\vartheta \end{aligned} \tag{26}$$

so wird

$$bz\frac{\partial F_{11}^0}{\partial x} = br\frac{dF_{11}^0}{dr}\cos\vartheta \sin\vartheta \sin\varphi . \tag{27}$$

Es gelingt daher sofort eine Separation nach den Winkeln ϑ und φ, indem man setzt

$$G_{ik} = R_{ik}(r)\, S(\vartheta, \varphi), \tag{28}$$

Digitized by Google

worin $S(\vartheta, \varphi)$ proportional zu $\cos\vartheta \sin\vartheta \sin\varphi$ sein muß, somit eine bestimmte Kugelfunktion zweiter Ordnung repräsentiert. Es ist nämlich

$$S(\vartheta, \varphi) = r^3 \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x \partial z} = 3 \cos\vartheta \sin\vartheta \sin\psi . \tag{29}$$

Aus der Theorie der Kugelfunktionen weiß man, daß S die Beziehung erfüllt:

$$2(2+1)S + \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} S\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 S}{\partial\varphi^2} = 0 . \tag{30}$$

Andererseits ist:

$$\Delta(R_{ik}S) = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}(R_{ik}S)\right) + \frac{1}{r^2 \sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta}(R_{ik}S)\right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 (R_{ik}S)}{\partial\varphi^2} . \tag{31}$$

Vermöge (30) wird dieser Ausdruck:

$$\Delta(R_{ik}S) = \frac{1}{r^2} S \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d}{dr} R_{ik}\right) - \frac{6S}{r^2} R_{ik} . \tag{31'}$$

Folglich ist die Separation nach den Variablen r, ϑ, φ gelungen und die R_{ik} haben nach (24) (28) (31') den gewöhnlichen Differentialgleichungen zu genügen:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{2kT}{\varrho_1}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{11}}{dr}\right) - \frac{6R_{11}}{r^2}\right\} - \frac{4\pi n_1 e_1}{D\varrho_1}(e_1 R_{11} + e_2 R_{21}) - \frac{4\pi n_1 e_1}{D\varrho_1}(e_1 R_{11} + e_2 R_{12}) = \frac{b}{3} r \frac{dF_{11}^0}{dr}\\
&\frac{2kT}{\varrho_2}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{22}}{dr}\right) - \frac{6R_{22}}{r^2}\right\} - \frac{4\pi n_2 e_2}{D\varrho_2}(e_1 R_{12} + e_2 R_{22}) - \frac{4\pi n_2 e_2}{D\varrho_2}(e_1 R_{21} + e_2 R_{22}) = \frac{b}{3} r \frac{dF_{11}^0}{dr}\\
&\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right) kT\left\{\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{12}}{dr}\right) - \frac{6R_{12}}{r^2}\right\} - \frac{4\pi n_1 e_1}{D\varrho_1}(e_1 R_{12} + e_2 R_{22})\\
&\qquad - \frac{4\pi n_2 e_2}{D\varrho_2}(e_1 R_{11} + e_2 R_{12}) = -\frac{b}{3} r \frac{dF_{11}^0}{dr}\\
&\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right) kT\left\{\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{21}}{dr} - \frac{6R_{21}}{r^2}\right)\right\} - \frac{4\pi n_2 e_2}{D\varrho_2}(e_1 R_{11} + e_2 R_{21})\\
&\qquad - \frac{4\pi n_1 e_1}{D\varrho_1}(e_1 R_{21} + e_2 R_{22}) = -\frac{b}{3} r \frac{dF_{11}^0}{dr} .
\end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Führen wir die Abkürzungen ein

$$\left.\begin{aligned}
\frac{4\pi n_1 e_1^2}{Dk T} &= \varkappa_1^2\\
\frac{4\pi n_2 e_2^2}{Dk T} &= \varkappa_2^2\\
\frac{1}{\varrho_1} = u_1 \; ; \quad \frac{1}{\varrho_2} &= u_2 ,
\end{aligned}\right\} \tag{33}$$

so lassen sich die Gleichungen (32) auf die folgende einfachere Form bringen:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{11}}{dr}\right) - \frac{6R_{11}}{r^2} - \varkappa_1^2 R_{11} + \frac{\varkappa_2^2}{2}(R_{21} + R_{12}) = \frac{br}{6kTu_1}\frac{dF_{11}^0}{dr}\\
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{22}}{dr}\right) - \frac{6R_{22}}{r^2} - \varkappa_2^2 R_{22} + \frac{\varkappa_1^2}{2}(R_{12} + R_{21}) = \frac{br}{6kTu_2}\frac{dF_{11}^0}{dr}\\
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{12}}{dr}\right) - \frac{6R_{12}}{r^2} - [\varkappa_1^2 R_{12} - \varkappa_2^2 R_{22}]\frac{u_1}{u_1 + u_2}\\
&\qquad - [\varkappa_2^2 R_{12} - \varkappa_1^2 R_{11}]\frac{u_2}{u_1 + u_2} = -\frac{b}{3kT}\frac{r}{u_1 + u_2}\frac{dF_{11}^0}{dr}\\
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{21}}{dr}\right) - \frac{6R_{21}}{r^2} - [\varkappa_2^2 R_{21} - \varkappa_1^2 R_{11}]\frac{u_2}{u_1 + u_2}\\
&\qquad - [\varkappa_1^2 R_{21} - \varkappa_2^2 R_{22}]\frac{u_1}{u_1 + u_2} = -\frac{b}{3kT}\frac{r}{u_1 + u_2}\frac{dF_{11}^0}{dr} .
\end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Digitized by Google

Unsere nächste Aufgabe besteht darin, daß wir uns von diesem Gleichungssystem Lösungen verschaffen, die für unser Problem der inneren Reibung von Wichtigkeit sind. Es geschieht das in der Weise, daß man zunächst das homogene Gleichungssystem für sich behandelt und über deren Lösungen noch eine spezielle Lösung des inhomogenen Systems superponiert.

§ 3. Behandlung des homogenen Gleichungssystems.

Wir setzen zunächst die rechten Seiten des Gleichungssystems (34) Null und haben die Aufgabe, von dem folgenden homogenen System gewöhnlicher Differentialgleichungen die allgemeinste Lösung zu finden:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{11}}{dr}\right) - \frac{6R_{11}}{r^2} - \varkappa_1^2 R_{11} + \frac{\varkappa_2^2}{2}(R_{21}+R_{12}) &= 0\\
\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{22}}{dr}\right) - \frac{6R_{22}}{r^2} - \varkappa_2^2 R_{22} + \frac{\varkappa_1^2}{2}(R_{12}+R_{21}) &= 0\\
\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{12}}{dr}\right) - \frac{6R_{12}}{r^2} - [\varkappa_1^2 R_{12} - \varkappa_2^2 R_{22}]\frac{u_1}{u_1+u_2} - [\varkappa_2^2 R_{12} - \varkappa_1^2 R_{11}]\frac{u_2}{u_1+u_2} &= 0\\
\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{21}}{dr}\right) - \frac{6R_{21}}{dr} - [\varkappa_2^2 R_{21} - \varkappa_1^2 R_{11}]\frac{u_2}{u_1+u_2} - [\varkappa_1^2 R_{21} - \varkappa_2^2 R_{22}]\frac{u_1}{u_1+u_2} &= 0.
\end{aligned}\right\} \quad (35)$$

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt $R_{21} = R_{12}$; wenn $R_{11} = R_{22} = 0$ sind, kann $R_{21} = -R_{12}$ sein, es bleiben also für die Funktion R_{11}, R_{22} und R_{12} die drei ersten Gleichungen übrig. Es gelingt leicht, auf folgendem Wege zur Lösung zu gelangen:

Setzt man

$$R_{ik} = a_{ik}\left[\frac{d^2\frac{e^{-\alpha r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\alpha r}}{r}}{dr}\right] \quad (36)$$

bzw.

$$R_{ik} = b_{ik}\left[\frac{d^2\frac{e^{\alpha r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{\alpha r}}{r}}{dr}\right] \quad (36')$$

worin a_{ik} bzw. b_{ik} Konstante bedeuten, so genügen diese Funktionen R_{ik} der Gleichung:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{ik}}{dr}\right) - \frac{6R_{ik}}{r^2} - \alpha^2 R_{ik} = 0 \quad (37)$$

Substituiert man (36) in (35), so entsteht folgendes System von drei linearen Gleichungen, denen die a_{ik} bzw. b_{ik} zu genügen haben. Wir schreiben es nur für die a_{ik} auf; für die b_{ik} gilt es ebenfalls.

$$\left.\begin{aligned}
a_{11}(\alpha^2 - \varkappa_1^2) + \frac{\varkappa_2^2}{2}(a_{21}+a_{12}) &= 0\\
a_{22}(\alpha^2 - \varkappa_2^2) + \frac{\varkappa_1^2}{2}(a_{12}+a_{21}) &= 0\\
a_{12}\left(\alpha^2 - \frac{\varkappa_1^2 u_1 + \varkappa_2^2 u_2}{u_1+u_2}\right) + a_{22}\frac{\varkappa_2^2 u_1}{u_1+u_2} + a_{11}\frac{\varkappa_1^2 u_2}{u_1+u_2} &= 0.
\end{aligned}\right\} \quad (38)$$

Damit dieses Gleichungssystem (38) Lösungen besitzt, ist es erforderlich, daß die Determinante ihrer Koeffizienten verschwindet. Dies liefert für α^2 die drei Wurzeln:

$$\left.\begin{aligned}
\alpha_1^2 &= 0\\
\alpha_2^2 &= \varkappa_1^2 + \varkappa_2^2 = \varkappa^2\\
\alpha_3^2 &= \frac{u_1\varkappa_1^2 + u_2\varkappa_2^2}{u_1+u_2}.
\end{aligned}\right\} \quad (39)$$

Wir bemerken noch, daß für die Onsager-Wurzel α_3^2 aus dem Gleichungssystem (38) für die Konstanten a_{ik} bzw. b_{ik} folgt:

$$\left.\begin{aligned}
a_{11} &= a_{22} = 0 & a_{12} &= -a_{21}\\
b_{11} &= b_{22} = 0 & b_{12} &= -b_{21},
\end{aligned}\right\} \quad (40)$$

Digitized by Google

während hingegen für die anderen Wurzeln o und $\varkappa^2$ resultiert:

$$\begin{aligned} a_{12} &= a_{21} \\ a_{11} &= -\frac{\varkappa_2^2}{\alpha^2 - \varkappa_1^2} a_{12} \\ a_{22} &= -\frac{\varkappa_1^2}{\alpha^2 - \varkappa_2^2} a_{12}, \end{aligned} \tag{41}$$

worin α^2 die Werte o bzw. $\varkappa^2$ annehmen kann. Da uns die elektrische Dichte in der Nähe des hervorgehobenen Ions interessiert, ist es nützlich, noch die Reihenentwicklung für R_{ik} anzugeben; sie lautet:

$$R_{ik} = a_{ik}\left\{\frac{3}{r^3} - \frac{1}{2}\frac{\alpha^2}{r} + \alpha^4 r\left(\frac{1}{2} - \frac{3}{3!} + \frac{3}{4!}\right) - \alpha^5 r^2\left(\frac{1}{3!} - \frac{3}{4!} + \frac{3}{5!}\right) + \cdots\right\} \tag{42}$$

Die Lösungen (36′) mit den Konstanten b_{ik} spielen für uns keine Rolle, da sie im Unendlichen eine unendliche große elektrische Dichte zur Folge haben, wovon keine Rede sein kann.

Wir müssen uns jetzt eine spezielle Lösung des inhomogenen Gleichungssystems (34) verschaffen, wollen jedoch zur Vereinfachung des Problems dieser Notiz den Spezialfall der Ionen mit gleicher Beweglichkeit und entgegengesetzt gleicher Ladung weiterhin zugrundelegen. Es ist beabsichtigt, in einer späteren Mitteilung auch den allgemeinen Fall zu behandeln.

§ 4. Speziallösung des inhomogenen Gleichungssystems für den Spezialfall von Ionen mit gleicher Beweglichkeit und entgegengesetzt gleicher Ladung.

Führen wir für unseren speziellen Fall

$$\begin{aligned} e_1 &= -e_2 = e \\ u_1 &= u_2 = u \end{aligned} \tag{43}$$

in das Gleichungssystem (34) ein, so werden die vier Gleichungen identisch, wenn man setzt:

$$\begin{aligned} R_{11} &= R_{22} = R \\ R_{21} &= R_{12} = -R. \end{aligned} \tag{44}$$

R hat der Differentialgleichung

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) - \frac{6R}{r^2} - \varkappa^2 R = \frac{b}{6kTu} r \frac{dF_{11}^0}{dr} \tag{45}$$

zu genügen.

Es ist nun sehr leicht, vermöge der Methode der Variation der Konstanten von dieser inhomogenen Gleichung (45) eine spezielle Lösung aufzufinden. Wir wollen gleich das Resultat der Rechnung angeben, welches man durch Einsetzen von R in (45) leicht verifiziert. Für R findet sich:

$$\begin{aligned} R = -\frac{b}{6kTu}\frac{n^2e^2}{DkT}\frac{1}{2\varkappa^5}\cdot\Bigg[&\left(\frac{d^2\frac{e^{\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{\varkappa r}}{r}}{dr}\right)\cdot e^{-2\varkappa r}\left(\frac{9}{4}\varkappa + \frac{\varkappa^2 r}{2} + \frac{3}{r}\right) \\ &- \left(\frac{d^2\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr}\right)\cdot\left(-\frac{\varkappa^3}{2}r^2 + 2\varkappa^2 r + \frac{3}{r}\right)\Bigg]. \end{aligned} \tag{46}$$

Hierfür können wir auch setzen

$$R = -\frac{b}{6kTu}\frac{n^2e^2}{DkT}\frac{1}{2\varkappa^5}\left[\varkappa^5\frac{re^{-\varkappa r}}{2} - \frac{15}{4}\frac{\varkappa^3 e^{-\varkappa r}}{r} - \frac{45}{4}\frac{\varkappa^2 e^{-\varkappa r}}{r^2} - \frac{45}{4}\frac{\varkappa e^{-\varkappa r}}{r^3}\right] \tag{46′}$$

Wir wollen noch für (46′) die Reihenentwicklung angeben, die wir später benötigen. R läßt sich in die folgende Reihe entwickeln:

$$R = -\frac{b}{6kTu}\frac{n^2e^2}{DkT}\frac{1}{2\varkappa^5}\left[-\frac{45}{4}\frac{\varkappa}{r^3} + \frac{15}{8}\frac{\varkappa^3}{r} + \frac{3}{96}\varkappa^5 r \ldots\right]. \tag{47}$$

§ 5. Berechnung der zusätzlichen elektrischen Dichte um das hervorgehobene Ion, die zufolge dem Geschwindigkeitsgradienten auftritt.

Wir haben jetzt alle Formeln in der Hand, um die elektrische Zusatzdichte um das hervorgehobene Ion zu berechnen, welche als Folge des linearen Geschwindigkeitsgefälles auftritt. Nennen

Digitized by Google

wir das zusätzliche Potential um das Ion (1): ψ_1 und das entsprechende Zusatzpotential um das Ion (2): ψ^2, so gilt nach (6) (6′) (14) (17) (23)

$$\begin{aligned} \Delta\psi_1 &= -\frac{4\pi}{n_1 D}[e_1 G_{11} + e_2 G_{12}] \\ \Delta\psi_2 &= -\frac{4\pi}{n_2 D}[e_1 G_{21} + e_2 G_{22}]. \end{aligned} \tag{48}$$

Folglich ist die elektrische Zusatzdichte P_1 um das Ion (1) bzw. die Dichte P_2 um das Ion (2):

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{1}{n_1}[e_1 G_{11} + e_2 G_{12}] \\ P_2 &= \frac{1}{n_2}[e_1 G_{21} + e_2 G_{22}]. \end{aligned} \tag{49}$$

In unserem Falle ist $e_1 = -e_2 = e$; $n_1 = n_2 = n$; folglich werden die zusätzlichen elektrischen Dichten:

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{e}{n}[G_{11} - G_{12}] \\ P_2 &= \frac{e}{n}[G_{21} - G_{22}]. \end{aligned} \tag{50}$$

Wir haben jetzt nur noch die Lösungen der homogenen Gleichungen (35) und die Speziallösung des inhomogenen Gleichungssystems (45) zusammenzusetzen; dabei ist zu bedenken, daß die elektrische Dichte an der Stelle des Zentralions nicht unendlich große Werte annehmen darf. Betrachten wir zunächst die Lösungen (36) des homogenen Systems. Für unseren Spezialfall lauten die drei Wurzeln nach (39)

$$\text{a)}\quad \alpha_1^2 = 0$$
$$\text{b)}\quad \alpha_2^2 = \varkappa^2$$
$$\text{c)}\quad \alpha_3^2 = \frac{\varkappa^2}{2}.$$

Für die ersten beiden Wurzeln α_1^2, α_2^2 ist nach (41)

$$a_{12} = a_{21}$$

$$a_{11} = a_{22} = -\frac{\varkappa^2 a_{12}}{2\alpha^2 - \varkappa^2}.$$

Damit wird

$$a_{11} - a_{12} = -\frac{a_{12}\alpha^2}{\alpha^2 - \frac{\varkappa^2}{2}}$$

bzw.

$$a_{21} - a_{22} = a_{12}\frac{\alpha^2}{\alpha^2 - \frac{\varkappa^2}{2}}.$$

Für die Wurzel α_1^2 ist demnach

$$a_{11} - a_{12} = a_{21} - a_{22} = 0,$$

während hingegen für die Wurzel α_2^2 gilt:

$$\begin{aligned} a_{11} - a_{12} &= -2a_{12} \\ a_{21} - a_{22} &= 2a_{12}. \end{aligned}$$

Damit wird für den Fall a) die elektrische Zusatzdichte Null, während sie für den Fall b) wird:

$$\begin{aligned} P_1' &= -\frac{2e}{n} a_{12}' \left[\frac{d^2\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr}\right] S \\ P_2' &= \frac{2e}{n} a_{12}' \left[\frac{d^2\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr}\right] S. \end{aligned} \tag{51}$$

Digitized by Google

Wir diskutieren jetzt den Fall c).
Hier ist zufolge (40)

$$P_1'' = -\frac{e}{n} a_{12}'' \left(\frac{d^2 \frac{e^{-\frac{\varkappa}{\sqrt{2}} r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d \frac{e^{-\frac{\varkappa}{\sqrt{2}} r}}{r}}{dr} \right) S$$

$$P_2'' = \frac{e}{n} a_{12}'' \left(\frac{d^2 \frac{e^{-\frac{\varkappa}{\sqrt{2}} r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d \frac{e^{-\frac{\varkappa}{\sqrt{2}} r}}{r}}{dr} \right) S. \tag{52}$$

Die gesamte elektrische Zusatzdichte um das Ion (1) ist demnach

$$P_1 = P_1' + P_1'' + P_1'''. \tag{53}$$

Hierin rührt P_1''' von der Speziallösung des inhomogenen Systems her und ist:

$$P_1''' = \frac{2e}{n} R S \tag{54}$$

R und S sind gemäß (46) (46') (47) und (29) bekannt.

Ähnlich ergibt sich für die zusätzliche Dichte um das Ion (2)

$$P_2 = P_2' + P_2'' + P_2''', \tag{55}$$

worin

$$P_2''' = -\frac{2e}{n} R S \tag{56}$$

bedeutet; P_1' bzw. P_2'' sind nach (51) bzw. (52) bekannt.

Benutzen wir für (51), (52) und (54) die Reihenentwicklungen (42) und (47), so ergeben sich für die zusätzlichen elektrischen Dichten um das Ion (1) bzw. (2):

$$P_1 = \left\{ -\frac{2e}{n} a_{12}' \left[\frac{3}{r^3} - \frac{1}{2} \frac{\varkappa^2}{r} + \cdots \right] - \frac{e}{n} a_{12}'' \left[\frac{3}{r^3} - \frac{1}{2} \frac{\varkappa^2}{2 \cdot r} \cdots \right] + \frac{2e}{n} a \left[-\frac{45}{4} \frac{\varkappa}{r^3} + \frac{15}{8} \frac{\varkappa^3}{r} \cdots \right] \right\} S$$

$$P_2 = -P_1. \tag{57}$$

Hierin ist zur Abkürzung gesetzt:

$$a = -\frac{b}{6kTu} \frac{n^2 e^2}{D k T} \frac{1}{2\varkappa^5}. \tag{58}$$

Damit nun in der Nähe des hervorgehobenen Ions keine unendlich große elektrische zusätzliche Ladungsdichte auftreten kann, sind die Koeffizienten in (57) so zu bestimmen, daß die Faktoren von $\frac{1}{r}$ bzw. $\frac{1}{r^3}$ verschwinden. Folglich müssen die folgenden zwei Gleichungen erfüllt sein:

$$-\frac{2e}{n} a_{12}' - \frac{e}{n} a_{12}'' - \frac{2e}{n} a \frac{15}{4} \varkappa = 0$$

$$\frac{e}{n} a_{12}' \varkappa^2 + \frac{e}{n} a_{12}'' \frac{\varkappa^2}{4} + \frac{2e}{n} a \frac{15}{8} \varkappa^3 = 0. \tag{59}$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt aber sofort:

$$a_{12}'' = 0$$

$$a_{12}' = -a \frac{15}{4} \varkappa. \tag{60}$$

Die zusätzliche elektrische Dichte um das Ion (1) wird demnach vermöge (57) und (60)

$$P_1 = \frac{2e}{n} S \left[R + \frac{15}{4} a \varkappa \left(\frac{d^2 \frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d \frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr} \right) \right] \tag{61}$$

Digitized by Google

Hierin ist nach (29) und (46′) $S = 3\cos\vartheta\sin\vartheta\sin\varphi$

$$R = a\left[\varkappa^5\frac{re^{-\varkappa r}}{2} - \frac{15}{4}\frac{\varkappa^3 e^{-\varkappa r}}{r} - \frac{45}{4}\frac{\varkappa^2 e^{-\varkappa r}}{r^2} - \frac{45}{4}\frac{\varkappa e^{-\varkappa r}}{r^3}\right]. \tag{62}$$

Nun ist

$$\frac{d^2\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr} = \frac{\varkappa^2 e^{-\varkappa r}}{r} + \frac{3\varkappa e^{-\varkappa r}}{r^2} + \frac{3e^{-\varkappa r}}{r^3}. \tag{63}$$

Oder der Ausdruck für die Elektrizitätsdichte P_1 wird nach (62) und (63)

$$P_1 = \frac{2e}{n}a\frac{\varkappa^5 re^{-\varkappa r}}{2}3\cos\vartheta\sin\vartheta\sin\varphi. \tag{64}$$

Führen wir hierin den Wert (58) für a ein, so resultiert für P_1:

$$P_1 = -\frac{e}{u}b\frac{re^{-\varkappa r}\varkappa^2}{32\pi kT}\sin\vartheta\cos\vartheta\sin\varphi. \tag{65}$$

§ 6. Berechnung des Zusatzkoeffizienten der inneren Reibung.

Die im vorhergehenden Paragraphen berechnete zusätzliche Elektrizitätsdichte der Ionenwolke, die zufolge dem linearen Gradienten der Geschwindigkeit auftritt, und durch (65) gegeben ist, hat als Folge eine Kraftwirkung parallel der x-Richtung. Es ist leicht, die scherende Kraftwirkung zu berechnen, welche von den rascher eilenden Ionen durch ein Quadratzentimeter, das senkrecht zum Gradienten der Geschwindigkeit gelegen ist, auf die langsameren Ionen ausgeübt wird. Diese Kraftwirkung ist proportional dem Geschwindigkeitsgefälle b, und der Proportionalitätsfaktor ist der Zusatzkoeffizient der inneren Reibung. Zuvor müssen wir jedoch die Kraft parallel der x-Richtung ausrechnen, welche auf das Centralion einwirkt, soweit nur die in Fig. 2 durch Schraffur angedeuteten Teile des Raumes wirksam sind; diese Kraft $H(h)$ parallel der x-Richtung ergibt sich aus der Elektrizitätsdichte P_1 zu

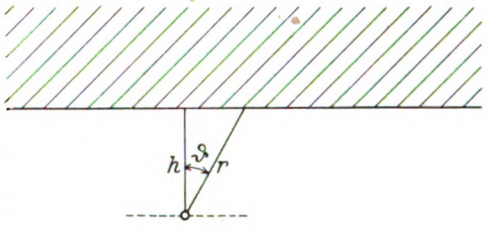


Fig. 2.

$$H(h) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\cos\vartheta=1}^{\cos\vartheta=\frac{h}{r}} d\vartheta \int_h^\infty \frac{eP_1}{D}\sin^2\vartheta\sin\varphi\, dr. \tag{66}$$

Es ist leicht, dieses Integral (66) zu berechnen. Da P_1 nach (65) gegeben ist, findet sich als Resultat der Rechnung:

$$H(h) = -\frac{e^2 b\varkappa^2}{32DkTu}\Phi(h) \tag{67}$$

worin

$$\Phi(h) = \frac{1}{4\varkappa}\left[he^{-\varkappa h} + \frac{e^{-\varkappa h}}{\varkappa}\right] + \frac{1}{8}\left[h^2 e^{-\varkappa h} - \varkappa h^3 e^{-\varkappa h}\right] + \left[\frac{\varkappa^2 h^4}{8} - \frac{h^2}{2}\right]\int_h^\infty \frac{e^{-\varkappa r}}{r}dr \tag{68}$$

ist.

Die Kraft, welche durch ein Quadratzentimeter, das senkrecht zum Geschwindigkeitsgefälle gelegen ist, übertragen wird, ist, wenn mit n die Zahl der Ionen einer Sorte in cm³ bezeichnet wird:

$$2\int_{h=0}^{\infty} n\,dh\,H(h). \tag{69}$$

Die Zwei rührt davon her, daß sowohl die positiven wie negativen Ionen mit ihren verdrückten zugehörigen Ionenwolken zu berücksichtigen sind. Auch dieses Integral (69) kann man leicht berechnen, und als Ergebnis der Rechnung findet sich für die gesuchte Kraftübertragung:

$$2\cdot\frac{4}{15}\frac{1}{\varkappa}\frac{e^2 b}{32\cdot kTDu}n. \tag{70}$$

Damit ist der Zusatzkoeffizient der inneren Reibung

$$\frac{1}{60}\frac{e^2}{kTDu}\frac{1}{\varkappa}\cdot n. \tag{71}$$

Digitized by Google

Bezeichnen wir also mit η_γ den Koeffizient der inneren Reibung bei der molaren Konzentration γ (in Mol pro Liter Lösung) und mit η_0 den Koeffizient der inneren Reibung für $\gamma = 0$ so ist nach (71)

$$\eta_\gamma - \eta_0 = \frac{e^2}{60 D k T u} \frac{1}{\varkappa} n . \tag{72}$$

Andererseits ist

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{1}{e} \sqrt{\frac{D k T}{\gamma}} \sqrt{\frac{1000}{8\pi N}} \tag{73}$$

$$n = \frac{N}{1000} \gamma$$

$$(N = 6{,}06 \times 10^{23})$$

folglich wird

$$\eta_\gamma - \eta_0 = \frac{e}{60 u \sqrt{D k T}} \sqrt{\frac{N}{8\pi \cdot 1000}} \sqrt{\gamma} . \tag{74}$$

Hierin ist

$$\sqrt{\frac{N}{8\pi \cdot 1000}} = 0{,}491 \times 10^{10} .$$

Oder für (74) können wir auch schreiben

$$\frac{\eta_\gamma}{\eta_0} = 1 + A' \sqrt{\gamma} , \tag{75}$$

worin

$$A' = \frac{e}{60 u \eta_0 \sqrt{D k T}} \times 0{,}491 \times 10^{10} \tag{76}$$

ist. Bezieht man alles auf die Äquivalentkonzentration μ, so wird

$$\frac{\eta_\mu}{\eta_0} = 1 + A \sqrt{\mu} \tag{77}$$

wobei

$$A = \frac{e}{60 \eta_0 u \sqrt{D k T z}} \times 0{,}491 \times 10^{10} \tag{78}$$

ist. z bedeutet hierin die Wertigkeit des Ions. Wählt man etwa als Beispiel KCl in Wasser bei einer Temperatur von 18° C, so kommt, da in diesem Falle

$$D = 81{,}3 \qquad T = 291$$

$$\varrho = 0{,}236 \times 10^{-8} \quad \text{also} \quad u = 4{,}25 \times 10^{8} \text{ c. g. s.}$$

und $\eta_0 = 0{,}0106$ ist, für

$$A = 0{,}0046 \text{ heraus.}$$

Vergleicht man diesen Wert etwa mit dem, der in Tabelle (I) für KJ angegeben ist, so stimmen beide Werte der Größenordnung nach überein.

Es wäre sehr erwünscht, für KCl den genauen experimentellen Wert für A zu ermitteln, da unser theoretisch abgeleiteter Wert quantitativen Charakter besitzt. Hier kam es uns vor allem darauf an, zu zeigen, daß die in der Tabelle auf Seite 611 angegebenen A-Koeffizienten der Größenordnung nach richtig theoretisch herauskommen. Ein Blick auf die Formel (78) lehrt, daß auch die Temperaturabhängigkeit dem Sinne nach richtig von der Theorie wiedergegeben wird. Es wäre interessant, die Abhängigkeit von A von der Dielektrizitätskonstante D, die auch den allgemeinen Fall einfacher Elektrolyte das Gesetz (78): A proportional zu $\frac{1}{\sqrt{D}}$ erfüllt, experimentell zu untersuchen.

Damit ist die innere Reibung von elektrolytischen Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration vermöge der interionischen Coulombschen Kräfte in ihren wesentlichen Zügen für verdünnte Lösungen richtig gedeutet und die Erfassung des Wurzelgesetzes der inneren Reibung der Theorie gelungen. Auf den allgemeinen Fall gehen wir in einer folgenden Veröffentlichung ein.

Herr Dole war für kurze Zeit von New York herübergekommen, um seine experimentellen Resultate zu besprechen. Daraufhin wurde das Problem aufgenommen und in der oben auseinandergesetzten Weise im Physikalischen Institut der Universität Leipzig bearbeitet. Herrn Professor Debye möchten wir für seine freundliche Anteilnahme herzlich danken.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die dem einen von uns den Aufenthalt in Leipzig ermöglicht, sei an dieser Stelle ergebenst gedankt.

(Eingegangen 28. August 1929.)

Digitized by Google

Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten in gemischten Elektrolytlösungen und ihre Deutung im Sinne der Theorie von Debye, Hückel und Onsager.

Von K. Bennewitz, C. Wagner und K. Küchler.

I. Theoretischer Teil.

1. Allgemeines.

Nach den neueren Anschauungen ist für das Verhalten der sog. starken Elektrolyte in verdünnten Lösungen im wesentlichen die elektrostatische Wechselwirkung der Ionen maßgebend. Die exakte Grundlage hierfür ist von P. Debye und E. Hückel[1]) gegeben worden. Speziell für die dynamischen Erscheinungen, insbesondere für die elektrische Leitfähigkeit, ist diese Theorie im Anschluß an die letztgenannten Arbeiten von L. Onsager[2]) modifiziert worden.

Für die Änderung der Beweglichkeit eines Ions gegenüber dem Grenzwert bei unendlicher Verdünnung geben P. Debye und E. Hückel sowie L. Onsager zwei Ursachen an. Die erste liegt in den sog. „Ionenkräften", die zweite wird als „Elektrophorese" bezeichnet.

Nach den Vorstellungen von Debye und Hückel befinden sich infolge der interionischen elektrostatischen Anziehungs- und Abstoßungskräfte in der Nähe eines positiven Ions im zeitlichen Mittel mehr Anionen und weniger Kationen als der durchschnittlichen Konzentration der Lösung entspricht. Jedes Ion ist daher von einer „Ionenatmosphäre" umgeben, die im Falle des ruhenden Ions im zeitlichen Mittel kugelsymmetrische Form hat. Bewegt sich nun ein Ion infolge einer von außen wirkenden Kraft durch die Flüssigkeit, so wird das Verteilungsgleichgewicht im Vergleich zu einem ruhenden Ion gestört und kann durch die zwischen den Ionen wirkenden Kräfte nicht momentan wieder hergestellt werden. Dadurch wird die Verteilung der Ionen um das wandernde Ion herum in dem Sinne unsymmetrisch, daß ein dem angelegten Feld entgegengesetztes Potentialgefälle auftritt und damit eine Verringerung der Ionengeschwindigkeit. Diese verzögernde Kraft wird nun einerseits um so größer sein, je geringer die durchschnittliche Beweglichkeit der einzelnen Komponenten der Ionenatmosphäre ist. Aus diesem Grunde ist z. B. zu erwarten, daß die Beweglichkeit des Wasserstoffions in Gemischen von Salzsäure mit Kaliumchlorid kleiner ist, als in reiner Salzsäure, weil die durchschnittliche Beweglichkeit der Ionen in Salzsäure größer als in den Gemischen ist.

Andererseits ist folgendes zu beachten. Im stromdurchflossenen Elektrolyten wandern alle gleichartigen Ionen gleich schnell, befinden sich also zueinander in relativer Ruhe und werden sich deshalb in bezug auf ihre Beweglichkeit nicht beeinflußen. Dagegen wird die hemmende Wirkung der entgegengesetzt wandernden Ionen um so größer sein, je größer die relative Geschwindigkeit der Ionen gegeneinander ist. Diese beiden Effekte kompensieren sich in der Weise, daß die Beweglichkeit eines Ions in allen ungemischten binären Elektrolyten von gleicher Konzentration dieselbe ist.

Sind in einer Lösung gleichgeladene (in bezug auf Vorzeichen), aber verschieden schnell wandernde Ionenarten vorhanden, so kann man sich von dem gegenseitigen Einfluß der Ionen ein Bild machen, wenn man annimmt, die langsam wandernden Ionen ruhten und die schnelleren bewegten sich mit der Differenz der beiden Wanderungsgeschwindigkeiten durch sie hindurch. Dann müßten nach dem oben Gesagten z. B. in einem Gemisch von Salzsäure und Kaliumchlorid die schnelleren Wasserstoffionen eine Verzögerung durch die langsamen Kaliumionen erleiden, andererseits nach dem Prinzip der Gegenseitigkeit mitführende Kräfte auf die Kaliumionen ausüben.

In gemischten Elektrolytlösungen, sowie in Lösungen mit verschiedenwertigen Ionen wird nach Onsager (loc. cit. II, S. 287) die Beweglichkeitsverminderung auch von dem Verhältnis der Beweglichkeiten abhängig.

Zu den soeben geschilderten Erscheinungen kommt noch eine zweite, die Debye und Hückel als Elektrophorese bezeichnen. Die wandernden Ionen werden alle nach den hydrodynamischen Gesetzen für zähe Medien das Lösungsmittel mitschleppen. Da nun in der Nähe eines Ions sich mehr entgegengesetzt geladene und deshalb in umgekehrter Richtung wandernde Ionen befinden, so kann man die Wirkung des mitfließenden Lösungsmittels so auffassen, als ob sich das Ion nicht in einem ruhenden, sondern in einem ihm entgegenströmenden Lösungsmittel bewegt. Dadurch wird die effektive Geschwindigkeit des Ions vermindert. Dieser Effekt ist nach Onsager unabhängig von der Beweglichkeit der einzelnen Ionen und lediglich durch deren Wertigkeit und Konzentration bestimmt.

Um die Abhängigkeit eines Ions von der

1) Physik. Zeitschr. **24**, 185, 305, 1923. E. Hückel, Ergebnisse der exakten Naturwissensch., Bd. III, S. 199. Berlin 1924.

2) L. Onsager, Physik. Zeitschr. **27**, 388, 1926; **28**, 277, 1927. Diese beiden Arbeiten sollen im folgenden jeweils mit I und II zitiert werden.

Digitized by Google

Beweglichkeit der übrigen Ionen zu erkennen, scheint uns folgender Weg der beste zu sein. Man hält die Konzentration des zu untersuchenden Ions relativ niedrig und variiert den Hauptteil des Zusatzelektrolyten unabhängig von der ersten Ionenart systematisch hinsichtlich der Beweglichkeit seiner Komponenten.

Die Berechnung der Ionenbeweglichkeit ist nun von Onsager nur für einfache Elektrolytlösungen durchgeführt worden. Im folgenden wird zunächst eine Erweiterung der Onsagerschen Formeln auf Lösungen mit mehr als zwei Ionenarten gebracht.

2. Erweiterung der Onsagerschen Gleichungen für ternäre Ionengemische, in denen ein Bestandteil in sehr kleiner Menge vorhanden ist.

Die Rechnungen von Onsager über den Effekt der Ionenkräfte zerfallen in zwei Teile. Zunächst wird ein System von Differentialgleichungen für die Potentialverteilung in der Umgebung eines herausgegriffenen Ions in stromdurchflossenen Elektrolytlösungen aufgestellt. Dieses Problem ist in der zunächst in Frage kommenden ersten Annäherung für beliebig zusammengesetzte Gemische von Onsager bearbeitet worden. Die weitere Behandlung des entsprechenden Systems von Differentialgleichungen ist allerdings nur für Lösungen mit je einer Art von Kationen und Anionen durchgeführt worden. Der zweite Schritt der Onsagerschen Rechnungen besteht darin, aus der gefundenen Potentialverteilung die der primär angelegten äußeren Feldstärke entgegengesetzte Kraftwirkung der asymmetrischen Ionenatmosphäre und daraus die Geschwindigkeit bei vorgegebener äußerer Feldstärke zu berechnen. Letzter Teil ist ohne jede Schwierigkeit allgemein durchzuführen.

L. Onsager denkt sich zunächst das Potential ψ_j in der Umgebung eines herausgegriffenen Ions von der Sorte j in zwei Teile zerlegt, von denen der erste ψ_j^0 gleich dem Potential ohne äußeres Feld ist und daher nur von dem absolut gerechneten Abstand r von dem herausgegriffenen Ion abhängt. Hierzu kommt ein Störungsglied ψ_j', das nunmehr auch von der Richtung abhängt, also Funktion des als Vektor geschriebenen Abstandes $\mathfrak{r}$ ist. [L. Onsager loc. cit. II, Gleichung (17)]:

$$\psi_j(\mathfrak{r}) = \psi_j^0(r) + \psi_j'(\mathfrak{r}). \qquad (1)$$

Für $j = 1, 2, 3 \ldots$ (jedes in der Lösung vorhandene Ion) gibt sodann L. Onsager folgendes System von simultanen Differentialgleichungen an [L. Onsager loc. cit. II, Gleichung (29)]:

$$\left.\begin{aligned} &\Delta(\Delta\psi_j') - \frac{4\pi}{DkT}\sum_i \frac{n_i e_i^2 \omega_i}{\omega_i + \omega_j}\Delta\psi_j' \\ &\quad + \frac{4\pi}{DkT}\sum_i \frac{n_i e_i e_j \omega_j}{\omega_i + \omega_j}\Delta\psi_i' \\ &= \frac{4\pi}{DkT} X \sum_i \frac{e_i\omega_i - e_j\omega_j}{\omega_i + \omega_j}\frac{n_i e_i^2 e_j}{DkT}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right). \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Hierin bedeuten:

D = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels;
k = Boltzmannsche Konstante;
T = absolute Temperatur;
n_i = Zahl der Ionen der Sorte i in 1 cm³;
$e_i = z_i\varepsilon$ = Ladung des Ions von der Sorte i in absoluten elektrostatischen Einheiten;
ε = elektrische Elementarladung;
z_i = elektrische Wertigkeit der Ionen von der Sorte i (positiv für Kationen, negativ für Anionen)[1];
ω_i = reziproker Wert der Reibungskonstanten (proportional der Ionenbeweglichkeit l_i^0 bei unendlicher Verdünnung dividiert durch den absoluten Betrag der Wertigkeit z_i);
$\varkappa$ = charakteristische Größe der Debye-Hückelschen Elektrolyttheorie mit der Definition:

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi}{DkT}\sum_i n_i e_i^2;$$

x = Abstand von dem herausgegriffenen Ion in der Richtung des von außen angelegten Feldes (x-Richtung);
X = Stärke des von außen angelegten Feldes in der x-Richtung.

Für Lösungen mit nur zwei Arten von Ionen ist die Rechnung deshalb besonders einfach, weil gilt:

$$\psi_1' = \psi_2'. \qquad (3)$$

[L. Onsager loc. cit. II, Gleichung (31a)], so daß sich das in (2) vorliegende System von simultanen Differentialgleichungen auf eine einzige reduziert. Wir betrachten nunmehr ein Gemisch der Ionenarten 1, 2 und 3. Dabei sei vorausgesetzt, daß die Konzentration der Ionen der Sorte 3 klein gegenüber der Konzentration von 1 und 2 ist. Dann wird die Potentialverteilung in der Umgebung der Ionen der Sorte 1 und 2 durch Zusatz der Ionen 3 nicht wesentlich verändert, und wir können ohne weiteres für ψ_1' und

1) Beim Vergleich mit den Onsagerschen Formeln beachte man, daß dort mit z_i der Absolutbetrag der Wertigkeit bezeichnet wird.

Digitized by Google

ψ_2' die Lösung für das Gemisch 1 + 2 verwenden. Das folgt auch ohne weiteres aus (2), weil für $j = 1$ und $j = 2$ alle Glieder, die das Ion 3 enthalten, mit n_3 multipliziert erscheinen und bei hinreichend kleinem n_3 zu vernachlässigen sind. Setzen wir in (2) $j = 3$, um die Potentialverteilung in der Umgebung eines Ions von der Sorte 3 zu berechnen, dann sind für $\Delta\psi_1'$ und $\Delta\psi_2'$ die von L. Onsager gegebenen Lösungen für das Gemisch 1 + 2 zu verwenden. So kann man die Kraftwirkung der asymmetrischen Ionenatmosphäre und damit die Ionenbeweglichkeit berechnen, wenn eine Elektrolytlösung 1 + 2 mit wenig 3 gegeben ist.

Für ψ_1' und ψ_2' gilt dann:

$$\psi_1' = \psi_2' = \frac{\varepsilon^2 z_1 z_2}{DkT} X \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left(\frac{1-e^{-\alpha\varkappa r}}{\alpha^2\varkappa^2 r} - \frac{1-e^{-\varkappa r}}{\varkappa^2 r}\right), \tag{4a}$$

wobei

$$\alpha^2 = \frac{z_1\omega_1 - z_2\omega_2}{(z_1 - z_2)(\omega_1 + \omega_2)}. \tag{4b}$$

[L. Onsager, loc. cit. II, Gleichung (38)].

Für $\Delta\psi_1'$ und $\Delta\psi_2'$ gilt:

$$\Delta\psi_1' = \Delta\psi_2' = X \frac{\varepsilon^2 z_1 z_2}{DkT} \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left[\frac{e^{-\varkappa r}}{r} - \frac{e^{-\alpha\varkappa r}}{r}\right]. \tag{5}$$

[L. Onsager, loc. cit. II, S. 285.]

Wir führen diesen Ausdruck in (2) für $j = 3$ ein unter Unterschlagung der n_j enthaltenden Glieder. Ferner setzen wir:

$$n_1 z_1 \cong -n_2 z_2 = n, \tag{6}$$

was durch die Elektroneutralität gefordert wird; dann erhalten wir:

$$\begin{aligned}\Delta(\Delta\psi_3') - \frac{4\pi\varepsilon^2 n}{DkT}\left(\frac{z_1\omega_1}{\omega_1+\omega_3} - \frac{z_2\omega_2}{\omega_2+\omega_3}\right)\Delta\psi_3' \\ = \frac{4\pi\varepsilon^2 n}{DkT} X \frac{z_3\varepsilon^2}{DkT}\left\{\frac{(z_1\omega_1 - z_3\omega_3)z_1}{\omega_1+\omega_3}\right. \\ - \frac{(z_2\omega_2 - z_3\omega_3)z_2}{\omega_2+\omega_3} - \frac{z_1 z_2 \omega_3}{\omega_1+\omega_3}\cdot\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \\ \left. + \frac{z_1 z_2 \omega_3}{\omega_2+\omega_3}\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}\right\}\frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) \\ + \frac{4\pi\varepsilon^2 n}{DkT} X \frac{\varepsilon^2 z_1 z_2 z_3}{DkT}\cdot\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \\ \cdot\left(\frac{\omega_3}{\omega_1+\omega_3} - \frac{\omega_3}{\omega_2+\omega_3}\right)\frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left(\frac{e^{-\alpha\varkappa r}}{r}\right).\end{aligned} \tag{7}$$

Um die entsprechenden Glieder zweckmäßig zusammenzufassen, setzen wir:

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi}{DkT}(n_1 e_1^2 + n_2 e_2^2) = \frac{4\pi n\varepsilon^2}{DkT}(z_1 - z_2) \tag{8a}$$

$$\Omega = \frac{z_1 z_2 \varepsilon^2}{DkT}\cdot X \tag{8b}$$

$$\beta_0^2 = \left(\frac{z_1\omega_1}{\omega_1+\omega_3} - \frac{z_2\omega_2}{\omega_2+\omega_3}\right)\frac{1}{z_1 - z_2} \tag{8c}$$

$$\begin{aligned}\beta_1 = \frac{z_3}{z_1 - z_2}\left\{\frac{(z_1\omega_1 - z_3\omega_3)(1-\alpha^2) - z_2\omega_3\alpha^2}{z_2(\omega_1+\omega_3)(1-\alpha^2)}\right. \\ \left. - \frac{(z_2\omega_2 - z_3\omega_3)(1-\alpha^2) - z_1\omega_3\alpha^2}{z_1(\omega_2+\omega_3)(1-\alpha^2)}\right\}\end{aligned} \tag{8d}$$

$$\beta_2 = \frac{z_3}{z_1 - z_2}\left\{\frac{\omega_3}{\omega_1+\omega_3} - \frac{\omega_3}{\omega_2+\omega_3}\right\}\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}. \tag{8e}$$

Gleichung (7) nimmt somit folgende Form an:

$$\begin{aligned}\Delta(\Delta\psi_3') - \beta_0^2\varkappa^2\Delta\psi_3' = \Omega\beta_1\varkappa^2\frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) \\ + \Omega\beta_2\varkappa^2\frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left(\frac{e^{-\alpha\varkappa r}}{r}\right).\end{aligned} \tag{9}$$

Diese Gleichung hat ungefähr die gleiche Gestalt wie die entsprechende für einfache Elektrolyte bei Onsager [loc. cit. II, Gleichung (36)], nur daß dort auf der rechten Seite nur ein Glied steht[1]). In Analogie zu der dort gegebenen Lösung sei folgender Ansatz gemacht:

$$\begin{aligned}\psi_3' = \frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left\{C_1\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + C_2\frac{e^{-\alpha\varkappa r}}{r} + C_3\frac{e^{-\beta_0\varkappa r}}{r}\right. \\ + C_1'\frac{e^{+\varkappa r}}{r} + C_2'\frac{e^{+\alpha\varkappa r}}{r} + C_3'\frac{e^{+\beta_0\varkappa r}}{r} \\ \left. + \frac{C_4}{r} + C_5 r^2\right\}.\end{aligned} \tag{10}$$

[L. Onsager, loc. cit. II, Gleichung (37)]

In dieser allgemeinen Lösung sind zunächst die Koeffizienten C_1', C_2', C_3' und C_5 gleich Null zu setzen, weil ψ_3' im Unendlichen verschwinden muß. Ferner folgt durch Einsetzen von (10) in die linke Seite von (9):

$$\begin{aligned}C_1(\varkappa^4 - \varkappa^4\beta_0^2)\frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) \\ + C_2(\alpha^4\varkappa^4 - \alpha^2\beta_0^2\varkappa^4)\frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left(\frac{e^{-\alpha\varkappa r}}{r}\right) \\ = \Omega\varkappa^2\beta_1\frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) + \Omega\varkappa^2\beta_2\frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left(\frac{e^{-\alpha\varkappa r}}{r}\right).\end{aligned} \tag{11}$$

Damit diese Gleichung aber für jedes x gilt,

1) Hierzu sei bemerkt, daß in (9) das letzte Glied verschwindet ($\beta_2 = 0$), wenn $\omega_1 = \omega_2$, d. h. wenn die Ionenbeweglichkeiten von 1 und 2 gleich sind wie z. B. bei *KCl*. Dann hat (9) dieselbe Form wie die entsprechende Gleichung für einfache Elektrolyte bei Onsager.

Digitized by Google

müssen die Koeffizienten von $\frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right)$ sowie von $\frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left(\frac{e^{-\alpha\varkappa r}}{r}\right)$ auf der linken und rechten Seite einander gleich sein:

$$C_1 = \frac{\Omega\beta_1}{\varkappa^2(1-\beta_0^2)}, \tag{11a}$$

$$C_2 = \frac{\Omega\beta_2}{\varkappa^2(\alpha^4-\alpha^2\beta_0^2)}. \tag{11b}$$

Die noch nicht bestimmten Koeffizienten C_3 und C_4 sind aus den Grenzbedingungen zu entnehmen. Es ist zunächst zu fordern, daß die zusätzliche Ladungsdichte ϱ' der Ionenatmosphäre auch für kleine r endlich bleibt [L. Onsager, loc. cit. II, S. 285], ebenso $\Delta\psi_3'$, weil nach der Poissonschen Gleichung:

$$\Delta\psi_3^0 + \Delta\psi_3' = -4\pi(\varrho^0+\varrho').$$

Das bedeutet aber:

$$C_1 + \alpha^2 C_2 + \beta_0^2 C_3 = 0, \tag{11c}$$

wie durch Reihenentwicklung von $\Delta\psi_3'$ und Nullsetzung des Koeffizienten von $\frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left(\frac{1}{r}\right)$ zu ersehen ist. Ebenso muß ψ_3', das nach (1) nur den durch das äußere Feld bedingten Störungsanteil des Potentials bedeutet, für kleine r endlich bleiben [L. Onsager, loc. cit. II, S. 285].
Also muß sein:

$$C_1 + C_2 + C_3 + C_4 = 0, \tag{11d}$$

wie man ebenfalls durch Reihenentwicklung von ψ_3' und Nullsetzung des Koeffizienten von $\frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left(\frac{1}{r}\right)$ erhält. Durch Einsetzen von (11a) und (11b) in (11c) und (11d) sind C_3 und C_4 zu berechnen, und hiermit nimmt die Gleichung (10) folgende Form an:

$$\begin{aligned}\psi_3' = {} & \frac{-\Omega\beta_1}{\varkappa^2(1-\beta_0^2)}\frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left(\frac{1-e^{-\varkappa r}}{r}\right) - \frac{\Omega\beta_2}{\varkappa^2(\alpha^4-\alpha^2\beta_0^2)}\frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left(\frac{1-e^{-\alpha\varkappa r}}{r}\right) \\ & + \left\{\frac{\Omega\beta_1}{\varkappa^2\beta_0^2(1-\beta_0^2)} + \frac{\alpha^2\Omega\beta_2}{\varkappa^2\beta_0^2(\alpha^4-\alpha^2\beta_0^2)}\right\}\frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left(\frac{1-e^{-\beta_0\varkappa r}}{r}\right).\end{aligned} \tag{12}$$

Nun entwickelt man die e-Potenzen in Reihen (bis zum $(\varkappa r)^3$-Glied) und erhält dann für die ersten nicht verschwindenden Glieder:

$$\psi_3' = \frac{-\varepsilon\varkappa\Omega}{3}\left(\frac{\beta_1}{1+\beta_0}+\frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0}\right). \tag{13}$$

Daraus berechnet sich analog wie bei L. Onsager [loc. cit. II, S. 285] die von der Ionenatmosphäre herrührende zusätzliche Feldstärke X_3' im Punke $r=0$ (Mittelpunkt des herausgegriffenen Ions) zu[1]):

$$\begin{aligned}X_3' &= -(\operatorname{grad}\psi_3)_{r=0} = -(\operatorname{grad}\psi_3')_{r=0} \\ &= \frac{\varkappa\Omega}{3}\left(\frac{\beta_1}{1+\beta_0}+\frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0}\right) \\ &= \frac{\varepsilon^2 z_1 z_2 \varkappa}{3DkT}X\left(\frac{\beta_1}{1+\beta_0}+\frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0}\right).\end{aligned} \tag{14}$$

Hierbei sind die α, β_0, β_1 und β_2 gemäß (4b), (8c), (8d) und (8e) allein durch die Wertigkeiten und die reziproken Reibungskonstanten bestimmt. Die mittlere Geschwindigkeit v_3 eines Ions beträgt daher[2]):

$$v_3 = \varepsilon\,|z_3|\,\omega_3(X+X_3') - \frac{|z_3|\varepsilon\varkappa}{6\pi\eta}X. \tag{15}$$

Das zweite Glied trägt dabei der sog. Elektrophorese Rechnung. Für die Beweglichkeit (Geschwindigkeit bei der Feldstärke 1 in absoluten elektrostatischen Einheiten) erhalten wir dementsprechend den Ausdruck:

$$\begin{aligned}u_3 = \frac{v_3}{X} &= \varepsilon\,|z_3|\,\omega_3 \\ &+ \frac{\varepsilon^3\varkappa z_1 z_2\,|z_3|\,\omega_3}{3DkT}\left(\frac{\beta_1}{1+\beta_0}+\frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0}\right) - \frac{|z_3|\varepsilon\varkappa}{6\pi\eta}\end{aligned} \tag{16}$$

Im praktischen Maßsystem wird das Potentialgefälle in Volt/cm gerechnet und die Beweglichkeit als Leitfähigkeitsanteil pro Grammäquivalent. Wir führen gleichzeitig den Grenzwert l^0 der Beweglichkeit bei unendlicher Verdünnung in praktischen Einheiten gemessen ein. Dann erhalten wir für die Beweglichkeit $l_3^{(12)}$ des Ions 3 in der Lösung des Elektrolyten 12 gleichfalls in praktischen Einheiten gemessen:

$$\begin{aligned}l_3^{(12)} = l_3^0 &+ \frac{l_3^0\varepsilon^2\varkappa z_1 z_2}{3DkT}\left(\frac{\beta_1}{1+\beta_0}+\frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0}\right) \\ &- \frac{\varepsilon z_3\varkappa\cdot 96500}{6\pi\eta\cdot 300}.\end{aligned} \tag{17}$$

Da die reziproken Reibungskonstanten ω_i den Werten $\frac{l_i^0}{z_i}$ proportional sind, können wir ferner in den Formeln (4b) und (8c) bis (8e) für ω_i die Werte $\frac{l_i^0}{z_i}$ einsetzen.

Setzt man die numerischen Werte für 18° und wäßrige Lösung und führt gleichzeitig die Äquivalentkonzentration pro Liter c ein, so erhält man:

$$l_3^{(12)} = l_3^0 - A^{\mathrm{I}}l_3^{(12)} - A^{\mathrm{II}}l_3^{(12)}, \tag{18}$$

1) Man beachte, daß nach (1) $\psi_3 = \psi_3^0 + \psi_3'$ ist und ferner daß $(\operatorname{grad}\psi_3^0)_{r=0} = 0$.
2) (η = Viskosität des Lösungsmittels.)

Digitized by Google

wobei

$$\Delta^{\mathrm{I}} l_3^{(12)} = 0{,}540\, l_3^0 \,|z_1|\,|z_2| \cdot \left(\frac{\beta_1}{1+\beta_0} + \frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0}\right) \sqrt{(|z_1|+|z_2|)\,c}, \quad (18a)$$

$$\Delta^{\mathrm{II}} l_3^{(12)} = 17{,}85\,|z_3|\,\sqrt{(|z_1|+|z_2|)\,c}. \quad (18b)$$

Hierin bedeuten $\Delta^{\mathrm{I}} l_3^{(12)}$ die durch Ionenkräfte bewirkte Verminderung der Ionenbeweglichkeit im Vergleich zu unendlicher Verdünnung und ferner $\Delta^{\mathrm{II}} l_3^{(12)}$ die entsprechende Verminderung durch Elektrophorese.

Für die Beweglichkeit eines Ions in wäßriger Lösung einfacher Elektrolyte bei 18° gilt nach L. Onsager [loc. cit. II, S. 286 und 292] allgemein:

$$l_3^{(32)} = l_3^0 - \Delta^{\mathrm{I}} l_3^{(32)} - \Delta^{\mathrm{II}} l_3^{(32)} \quad (19)$$

$$\Delta^{\mathrm{I}} l_3^{(32)} = \frac{0{,}540 \cdot q\,|z_3|\,|z_2|\,l_3^0}{1+\sqrt{q}} \sqrt{(|z_3|+|z_2|)\,c} \quad (19a)$$

$$\Delta^{\mathrm{II}} l_3^{(32)} = 17{,}85\,|z_3|\,\sqrt{(|z_3|+|z_2|)\,c}, \quad (19b)$$

wobei ferner ist:

$$q = \frac{e_3\omega_3 - e_2\omega_2}{(e_3 - e_2)(\omega_3+\omega_2)} = \frac{|z_3|\,|z_2|\,(l_3^0 + l_2^0)}{(|z_3|+|z_2|)(|z_2|\,l_3^0 + |z_3|\,l_2^0)}. \quad (19c)$$

3. Diskussion der abgeleiteten Formeln.

Die Abhängigkeit des Gliedes $\Delta^{\mathrm{I}} l_3^{(12)}$ in Gleichung (18a) von den Verhältnissen der Beweglichkeit bei gleichen z-Größen ist durch $\frac{\beta_1}{1+\beta_0} + \frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0}$ gegeben.

Um einen Überblick über den Einfluß der Ionenkräfte auf ein Ion von der Sorte 3 in Lösung des Elektrolyten 12 zu geben, haben wir diesen Wert in Tabelle I zusammengestellt, wobei wir für das Verhältnis $\frac{l_1^0}{l_3^0}$ und $\frac{l_2^0}{l_3^0}$ extreme Werte angenommen haben. Man vergleiche nur die untereinander stehenden Zahlen, da nach (18a) für die Absolutgrößen von $\Delta^{\mathrm{I}} l_3^{(12)}$ noch z_2 explizit eingeht.

Tabelle I.

$\frac{l_1^0}{l_3^0}$	$\frac{l_2^0}{l_3^0}$	$\frac{\beta_1}{1+\beta_0} + \frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0}$	
		$z_1 = 1$, $z_2 = -1$, $z_3 = 1$	$z_1 = 2$, $z_2 = -1$, $z_3 = 1$
0	0	1,000	0,500
0	1	0,708	0,380
0	∞	0,648	0,261
1	0	0,293[1]	0,093
1	1	0,293[1]	0,110
1	∞	0,293[1]	0,116
∞	0	− 0,060	− 0,316
∞	1	− 0,025	− 0,280
∞	∞	0,000	0,250

1) Hier geht die Gleichung (18) in die für binäre Elektrolyte geltende Gleichung (19) über.

Man erkennt aus der Tabelle, daß die Wirkung der Ionenkräfte auf das Ion 3 mit wachsendem, $\frac{l_1^0}{l_3^0}$ abnimmt, ja sogar negativ werden kann, besonders in einer Lösung mit gleichgeladenen, aber höherwertigen schnell wandernden Ionen. Obgleich wir so extreme Werte für das Verhältnis $\frac{l_1^0}{l_3^0}$ nicht realisieren können (wir kommen nicht über den Wert $\frac{l_1^0}{l_3^0} = 10$ hinaus), gibt es doch reale Fälle, in denen die Theorie einen negativen Wert für das den Ionenkräften entsprechende Glied fordert.

Als Beispiel nehmen wir das System: Verschwindend wenig Jodationen in einer Lösung von $Li_4\,Fe(CN)_6$ mit den Beweglichkeiten:

$$l^0_{Li^{\cdot}} = l_1^0 = 33{,}4; \quad l^0_{Fe(CN)_6^{\cdots}} = l_2^0 = 95;$$
$$l^0_{JO_3^{\prime}} = l_3^0 = 33{,}9.$$

Dann erhalten wir für die Beweglichkeit des Jodations den Ausdruck:

$$l^{(Li_4Fe(CN)_6)}_{JO_3^{\prime}} = l^0_{Li^{\cdot}} - \Delta^{\mathrm{I}} l^{(Li_4Fe(CN)_6)}_{JO_3^{\prime}} - \Delta^{\mathrm{II}} l^{(Li_4Fe(CN)_6)}_{JO_3^{\prime}}$$
$$= 33{,}9 + 7{,}2\sqrt{5c} - 17{,}8\sqrt{5c},$$

wobei das zweite Glied den Ionenkräften, das dritte der Elektrophorese zuzuschreiben ist.

Man erkennt sofort, daß die Ionenkräfte einen positiven Beitrag zur Beweglichkeit des Jodations leisten. Auf das Jodation wirkt also das zusätzliche elektrische Feld in der gleichen Richtung wie das angelegte Feld. Die elektrophoretischen Kräfte wirken natürlich immer vermindernd auf die Beweglichkeit und überwiegen in diesem Falle. Gehen wir aber zu Lösungen mit kleinen Dielektrizitätskonstanten über, so werden die Wirkungen der Elektrophorese klein gegenüber derjenigen der Ionenkräfte (L. Onsager loc. cit. II, S. 288), denn das elektrophoretische Glied ist proportional $(DT)^{-1/2}$, das der Ionenkräfte ist proportional $(DT)^{-3/2}$. Lassen sich in einer Lösung mit kleiner Dielektrizitätskonstanten ähnliche Systeme wie das oben genannte herstellen, so kann die Wirkung der Ionenkräfte auf das langsame Ion beschleunigend sein und größer als die der

Digitized by Google

Elektrophorese. Das bedeutet aber eine Beweglichkeitszunahme im Gemisch gegenüber derjenigen bei unendlicher Verdünnung.

II. Experimenteller Teil.

Zur experimentellen Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten sind neben der elektrischen Leitfähigkeit auch die Überführungszahlen der einzelnen Komponenten zu messen.

Überführungszahlen in gemischten Lösungen sind bisher von W. Hittorf[1]), K. Hopfgartner[2]), H. Hofmeister[3]), Mac Kay[4]), R. F. Schneider[5]), M. Taylor[6]) und S. A. Brayley und J. L. Hall[7]) gemessen worden. Wir können das vorhandene Material nicht verwenden, weil es sich um Messungen bei höherer Konzentration handelt.

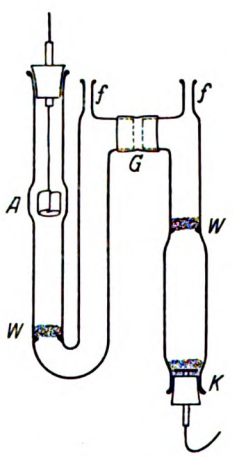
Zur Prüfung der im ersten Teil behandelten Theorie wurden folgende Lösungen neu untersucht:

1.	0,08	Äquival.	KCl	und	0,02	Äquival.	HCl	in	1	Liter
2.	0,05	,,	KCl	,,	0,05	,,	HCl	,,	1	,,
3.	0,05	,,	$BaCl_2$	,,	0,05	,,	HCl	,,	1	,,
4.	0,05	,,	$BaCl_2$	,,	0,05	,,	KCl	,,	1	,,
5.	0,05	,,	$BaCl_2$					,,	1	,,

Sämtliche Messungen wurden bei 18° durchgeführt. Die Konzentration von 0,1 n. ist zwar für die quantitative Anwendung der Onsagerschen Theorie immer noch zu groß, doch sind bei niedrigerer Konzentration genügend genaue Messungen nur mit außerordentlich großen Schwierigkeiten auszuführen.

Apparatur[1]).

Die Messung der Überführungszahlen wurde nach der bekannten Hittorfschen Methode ausgeführt; das Versuchsgefäß ist in der Figur wiedergegeben.



Überführungsgefäß. *A* Anode, *K* Kathode, *G* Gummischlauchverbindung, *W* Wattebausch, *f* Ansatzrohre. Durchmesser des Rohres 3 cm, Höhe ca. 26 cm.

Im einzelnen:

Elektroden: Silberchloridkathode und Silberanode nach den Vorschriften von E. W. Washburn [Zeitschr. f. physik. Chem. **66**, 520, 1909]. Schaltung: Wie bei E. W. Washburn (loc. cit. S. 523). Stromstärke: 10—30 Milli.-Amp. Angelegte Spannung: 10—30 Volt.

Messung der Strommenge: durch zwei Silbercoulometer. Genauigkeit 0,2 Proz.

Temperaturregulierung: Wasserbad von 18° C $\pm$ 0,2°.

Durchführung der Versuche: Analog wie bei E. W. Washburn (loc. cit. S. 526).

Entnahme von drei Mittelportionen zur Prüfung auf Konvektion: Wie bei A. Noyes und G. V. Sammet. [Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 49, 1903] mit Hilfe einer durch die Ansatzröhrchen *f* eingeführten Pipette.

Leitfähigkeitsmessung: übliche Brückenschaltung. Genauigkeit 0,2 Proz.

Vermeidung von Konvektion.

Während sich bei den Lösungen 4. und 5. keine Schwierigkeiten zeigten, traten bei der später untersuchten Lösung 3. sehr oft beträchtliche Konzentrationsänderungen in den Mittelschichten auf, so daß der Versuch verworfen werden mußte. Um dies zu vermeiden, konnte die durchgeflossene Strommenge nur gering genommen werden, was die Genauigkeit der Versuche beeinträchtigte. War in der Mittelschicht die Konzentrationsänderung nicht über 0,5 Proz., so wurde der Versuch doch verwendet, indem die Mittelschicht mit zur Elektrodenportion gerechnet wurde. Ein eingeführtes Diaphragma bietet nun einen guten Schutz gegen Konvektion. Wir fanden aber, daß alle Diaphragmen, auch das

1) Näheres siehe K. Küchler, ungekürzte Inauguraldiss. Jena 1929.

1) Pogg. Ann. **106**, 33, 1859.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **25**, 115, 1898.
3) Daselbst **27**, 345, 1898.
4) Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 308, 1911.
5) Daselbst **45**, 1125, 1923.
6) Daselbst **48**, 601, 1926.
7) Daselbst **42**, 1770, 1920.

Digitized by Google

von W. Hittorf[1]) vorgeschlagene seidene Beteltuch, merkliche Kataphorese bei 0,05 n. Lösungen bewirken. Man kann aber, ohne einen Fehler zu verursachen, Diaphragmen verwenden, wenn man sie im Elektrodenraum genügend weit von der Stelle entfernt anbringt, an der die Elektrodenportion von der Mittelschicht getrennt wird. Wir haben daher bei den Versuchen mit den zeitlich zuletzt untersuchten Lösungen 1. und 2. in den Elektrodenraum etwa 4 cm von der Trennungsstelle entfernt einen losen Wattebausch angebracht. Die Watte war vorher mit Salzsäure behandelt, gut ausgewaschen und getrocknet worden.

Analytische Methoden.

Chlorbestimmung: In Lösung 4. und 5. durch potentiometrische Titration mit 0,1 n. $AgNO_3$. Genauigkeit: 0,1 Proz.

Salzsäurebestimmung: Durch Titration mit 0,1 n. $Ba(OH)_2$ mittelst einer Wägebürette. Indikator: Bromkresolpurpur. Genauigkeit 0,05 Proz.

Bariumbestimmung: Die Werte für Barium als Bariumsulfat bestimmt, waren zunächst immer zu hoch, da das Bariumsulfat in Gegenwart von KCl Kalium mitreißt. Eine genaue Bestimmung des Bariums wurde erreicht durch zweckmäßige Umkehrung der Methode der „Fällung bei extremer Verdünnung" von F. L. Hahn und R. Otto[2]).

In Lösung 3. errechnete sich das Barium aus der Differenz von Cl' und HCl.

Bestimmung des Kaliums: Aus der Differenz von Cl' und HCl bzw. Cl' und Ba''.

Berechnung der Ionenbeweglichkeiten.

Die allgemeine Definition der Überführungszahl (relativer Leitfähigkeitsanteil) lautet:

$$n_j = \frac{c_j l_j}{\sum_i c_i l_i},$$ [3])

(c_i = Äquivalentkonzentration des Ions von der Sorte i),
(l_i = Beweglichkeit des Ions von der Sorte i).

Da $$\sum_i c_i l_i = 1000 \cdot k,$$

(k = spezifisches Leitvermögen),

so wird:

$$l_j = \frac{n_j k\, 1000}{c_j}.$$

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 617, 1901; auch Washburn, Zeitschr. f. physik. Chem. **66**, 529, 1909.

2) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **126**, 257, 1923; desgl. Inauguraldiss., Rudolf Keim, Zusammensetzung von $BaSO_4$-Niederschlägen. Frankfurt a. M. 1927.

3) Dieses n ist mit der oben eingeführten Ionenzahl pro ccm nicht zu verwechseln.

Eine Umrechnung der hier gemessenen Überführungszahlen auf wahre Überführungszahlen wegen des mitgeschleppten Wassers kann bei den hier benutzten Konzentrationen unterbleiben.

Ergebnisse der Versuche.

Zur Probe auf Zuverlässigkeit der Apparatur wurde die Überführungszahl von 0,1 n. KCl bei 18° bestimmt. Dabei ergab sich im Mittel von vier Werten die Zahl 0,507, die in guter Übereinstimmung mit dem von H. Jahn[1]) gefundenen Wert 0,506 steht. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Diese sind in verkürzter Form wiedergegeben; lediglich Tabelle V enthält nähere Einzelangaben, um die Ausführung der Versuche und die Genauigkeit zu kennzeichnen. Sämtliche Messungen beziehen sich auf eine Temperatur von 18° C. Dabei sind unter Kathode und Anode die aus der Kathoden- bzw. Anodenportion abgeleiteten Werte angegeben. M_a und M_k beziehen sich auf die an die Anoden- oder Kathodenportion grenzenden Mittelportionen. Die Indizes bezeichnen die Nummern des Versuches.

Tabelle II.

Bestimmung der Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten in einer Lösung von etwa 0,05 n. $BaCl_2$ + 0,05 n. KCl (Lösung 4).

Zusammensetzung der Lösung bezogen auf 1000 cm³ Lösung:
0,1000 Äquival. Cl'; 0,0500 Äquival. $K^{\cdot}$;
0,0500 „ $Ba^{\cdot\cdot}$.
Spezifische Leitfähigkeit der Lösung bei 18° C: 0,01012 $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Mittelwerte der Überführungszahlen	Mittlerer Fehler des Mittelwertes	Ionenbeweglichkeit
$n_{Cl'} = 0.538$	$\pm 0{,}0015$ entspr. 0,3 Proz.	$l_{Cl'} = 54{,}7$
$n_{Ba^{\cdot\cdot}} = 0{,}191$	$\pm 0{,}00095$ „ 0,5 „	$l_{Ba^{\cdot\cdot}} = 38{,}7$
$n_{K^{\cdot}} = 0{,}271$	$\pm 0{,}0013$ „ 0,48 „	$l_{K^{\cdot}} = 54{,}9$

Tabelle III.

Bestimmung der Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten in einer Lösung von 0,05 n. Bariumchlorid (Lösung 5).

Zusammensetzung der Lösung bezogen auf 1000 cm³ Lösung:
0,04985 Äquival. $BaCl_2$.
Äquivalentleitfähigkeit der Lösung bei 18° C: 96,04.

Mittelwerte der Überführungszahlen	Mittlerer Fehler des Mittelwertes	Ionenbeweglichkeit
$n_{Cl'} = 0{,}561$	0,0014 entspr. 0,25 Proz.	$l_{Cl'} = 54{,}0$
$n_{Ba^{\cdot\cdot}} = 0{,}439$	0,0014 „ 0,32 „	$l_{Ba^{\cdot\cdot}} = 42{,}2$

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **58**, 156, 1907.

Digitized by Google

Tabelle IV.

Bestimmung der Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten in einer Lösung von etwa 0,05 n. $BaCl_2$ + 0,05 n. HCl (Lösung 3).

Genaue Zusammensetzung der Lösung bezogen auf 1000 cm³ Lösung: 0,1017 Äquival. Cl'; 0,05016 Äquival. $H^{\cdot}$; 0,05154 Äquival. $Ba^{\cdot\cdot}$.

Spezifische Leitfähigkeit der Lösung bei 18° C: 0,02181 $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Mittelwerte der Überführungszahlen	Mittlerer Fehler des Mittelwertes	Ionenbeweglichkeit
$n_{Cl'} = 0{,}257$	$\pm$ 0,0013 entspr. 0,5 Proz.	$l_{Cl'} = 55{,}1$
$n_{H^{\cdot}} = 0{,}648$	$\pm$ 0,0016 „ 0,25 „	$l_{H^{\cdot}} = 281{,}7$
$n_{Ba^{\cdot\cdot}} = 0{,}0955$	$\pm$ 0,001 „ 1,1 „	$l_{Ba^{\cdot\cdot}} = 40{,}5$

Tabelle V.

Bestimmung der Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten in einer Lösung von etwa 0,05 n. KCl + 0,05 n. HCl. (Lösung 2).

Genaue Zusammensetzung der Lösung:

a) bezogen auf 1000 cm³ Lösung	b) bezogen auf 1000 g Lösung
0,1001 Äquival. Cl'	994,46 g Wasser
0,04995 „ $H^{\cdot}$	0,09998 Äquival. Cl'
0,05016 „ $K^{\cdot}$	0,049885 „ $H^{\cdot}$
	0,05009 „ $K^{\cdot}$

Dichte der Lösung bei 18° C: 1,0015 $g \cdot cm^{-3}$.

Die spezifische Leitfähigkeit der Lösung betrug bei 18° C: 0,02275 $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$.

	Gewicht der Portion	Gehalt in Äquivl. nach der Elektrolyse			In der gleichen Wassermenge vor der Elektrolyse			g Ag im Coulometer	Überführungszahl		
		Cl'	$H^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	Cl'	$H^{\cdot}$	$K^{\cdot}$		Cl'	$H^{\cdot}$	$K^{\cdot}$
Anode 1	146,93	0,011891	0,004807	0,006891	0,014704	0,007336	0,007368	0,4343	0,253	0,628	0,119
M_a	33,63		0,001675			0,001677					
Kathode 1	149,67	0,016151	0,009043	0,007108	0,013167	0,006593	0,006598	0,4343	0,258	0,615	0,127
M_k	33,71		0,001685			0,001685					
Anode 2	134,65	0,010124	0,003915	0,006207	0,013477	0,006727	0,006753	0,4824	0,250	0,627	0,123
M_a	46,74		0,002329			0,002331					
Kathode 2	137,57	0,017084	0,009626	0,007458	0,013750	0,006860	0,006891	0,4824	0,254	0,619	0,127
M_k	29,69		0,001481			0,001480					
Anode 3	133,99	0,011334	0,004930	0,006374	0,013405	0,006689	0,006721	0,3004	0,246	0,630	0,124
M_a	46,21		0,002305			0,002305					
Kathode 3	136,33	0,015692	0,008501	0,007191	0,013624	0,006797	0,006828	0,3004	0,258	0,612	0,130
M_k	31,56		0,001575			0,001575					
Anode 4	152,00	—	0,005124	—	—	0,007590	—	0,4247	—	0,624	—
M_a	43,61		0,002176			0,002174					
Kathode 4	132,94	0,016211	0,009076	0,007135	0,013281	0,006626	0,006658	0,4247	0,256	0,622	0,122
M_k	33,88		0,001690			0,001690					

Mittelwerte der Überführungszahlen	Mittlerer Fehler des Mittelwertes	Ionenbeweglichkeit
$n_{Cl'} = 0{,}254$	0,0015 entspr. 0,6 Proz.	$l_{Cl'} = 57{,}7$
$n_{H^{\cdot}} = 0{,}622$	0,0022 „ 0,3 „	$l_{H^{\cdot}} = 283{,}0$
$n_{K^{\cdot}} = 0{,}124$	0,0011 „ 0,9 „	$l_{K^{\cdot}} = 56{,}3$

Digitized by Google

Tabelle VI.

Bestimmung der Überführungszahl und der Beweglichkeit des Wasserstoffions in einer Lösung von etwa 0,08 n. *KCl* + 0,02 n. *HCl* (Lösung 1).

Die Lösung war in bezug auf Wasserstoffion 0.02003 n.
Spezifische Leitfähigkeit der Lösung bei 18° C:
0,01572 $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$.
Mittelwert der Überführungszahl $n_{H^\cdot} = 0{,}357$.
Mittlerer Fehler des Resultats:
0,001 entsprechend 0,3 Proz.
Ionenbeweglichkeit: $l_{H^\cdot} = 280{,}2$.

Ionenbeweglichkeit in den untersuchten Gemischen und in den einfachen Salzen.

Wir haben zur Berechnung der Beweglichkeit in den einfachen Salzen der Literatur folgende Daten entnommen:

Überführungszahlen:

0,1 n. und 0,05 n. *KCl*: 0,506 (H. Jahn),
0,1 n. $BaCl_2$: 0,580 (K. Hopfgartner),
0,05 n. und 0,1 n. *HCl*: 0,165 (R. B. Denison und B. D. Steele).

Äquivalentleitvermögen nach F. Kohlrausch.

0,1 n. $BaCl_2$: 90,78 0,1 n. *KCl* : 112,03
0,05 n. $BaCl_2$: 96,04 0,05 n. *KCl* : 115,75
0,1 n. *HCl* : 351
0,05 n. *HCl* : 360.

Tabelle VII.

Übersicht über die Ionenbeweglichkeit.

	Zusammensetzung der Lösungen:									
	0,05 n. *HCl*	0,1 n. *HCl*	0,05 n. $BaCl_2$	0,1 n. $BaCl_2$	0,05 n. *KCl*	0,1 n. *KCl*	0,05 n. *KCl* 0,05 n. $BaCl_2$	0,05 n. *HCl* 0,05 n. $BaCl_2$	0,05 n. *HCl* 0,05 n. *KCl*	0,02 n. *HCl* 0,08 n. *KCl*
$\frac{1}{2}\sum_i c_i z_i$	0,05	0,1	0,075	0 15	0,05	0,1	0,125	0,125	0,1	0,1
$l_{Cl^\cdot}$	59,4	58,0	54,0	52,8	58,5	56,6	54,7	55,1	57,7	[1]
$l_{H^\cdot}$	301	293	—	—	—	—	—	281,7	283	280,2
$l_{K^\cdot}$	—	—	—	—	57,2	55,4	54,9	—	56,3	[1]
$l_{Ba^{\cdot\cdot}}$	—	—	42,2	37,9	—	—	38,7	40,5	—	—

III. Diskussion der Versuchsergebnisse.

1. Vergleich der Ionenbeweglichkeiten in verschiedenen Lösungen.

Kaliumion. Das Kaliumion ist in der Lösung 0,05 n. *KCl* 0,05 n. $BaCl_2$ um 0,5 Einheiten langsamer, in der Lösung 0,05 n. *HCl* · 0,05 n. *KCl* um 0,9 Einheiten schneller als in der in bezug auf Chlorionen gleich starken Lösung von 0,1 n. *KCl*.

Bariumion. Das Bariumion ist in der Lösung 0,05 n. *KCl* 0,05 n. $BaCl_2$ um 0,8, in der Lösung 0,05 n. *HCl* 0,05 n. $BaCl_2$ um 2,6 Einheiten schneller als in 0,1 *n*. Bariumchlorid.

Chlorion. Das Chlorion bietet wenig Interessantes. Die Beweglichkeit im Gemisch ist immer etwa das Mittel der Beweglichkeiten in den Lösungen der einfachen Salze von gleicher Konzentration. Während im Kaliumchlorid das Chlor etwas schneller wandert als das Kaliumion, ist es in der Lösung 0,05 n. *KCl* 0,05 n. $BaCl_2$ umgekehrt.

Das Wasserstoffion. Besonders bemerkenswert ist das Verhalten des Wasserstoffions. Es hat in den Gemischen eine bedeutend geringere Beweglichkeit als in 0,1 n. Salzsäure. Die Beweglichkeitsverminderung beträgt in der Lösung 0,05 n. $BaCl_2$ 0,05 n. *HCl* 11,2 Einheiten (mittlerer Fehler ± 0,75), in der Lösung 0,05 n. *HCl* 0,05 n. *KCl* 10 Einheiten (mittlerer Fehler ± 0,9) und in der Lösung 0,2 n. *HCl* 0,08 n. *KCl* 12,8 Einheiten (mittlerer Fehler ± 0,9), obwohl in den beiden letzten Lösungen die „Ionenstärke"[1] dieselbe ist, wie in 0,1 n. *HCl*.

Wie man sieht, entspricht einer relativen Zunahme der Beweglichkeit des einen Kations eine relative Beweglichkeitsabnahme des anderen Kations. Das langsamer wandernde Ion wird beschleunigt, das schnellere verlangsamt.

Es besteht keine Möglichkeit, die Versuchsergebnisse als Folge von Komplexbildung wie etwa HCl_2' zu deuten. Nach dem Massenwirkungsgesetz müßte dann nämlich sein:

$$\frac{[H^\cdot]\,[Cl']^2}{[HCl_2']} = k \quad \text{oder} \quad \frac{[H^\cdot]}{[HCl_2']} = \frac{k}{[Cl']^2}.$$

1) Nicht ermittelt.

1) Unter „Ionenstärke" versteht man nach G. N. Lewis den Ausdruck $\frac{1}{2}\sum_i z_i c_i$. [Journ. of the Americ. Chem. Soc. **43**, 1112, 1921.]

Digitized by Google

Das Verhältnis der Wasserstoffionenkonzentration zu der Komplexkonzentration ist nur von der Chlorionenkonzentration abhängig und sollte also in 0,1 n. *HCl* und den gemischten Lösungen gleich sein. Auf dem Boden der klassischen Theorie könnte höchstens eine Komplexbildung wie $(HK)^{\cdot\cdot}$ die Ergebnisse erklären, was aber natürlich nicht einleuchtend ist.

Da die Viskosität von 0,1 n. *HCl* größer ist als die von 0,1 n. *KCl*, so kann man die Effekte auch nicht als Wirkung der verschiedenen Reibungskräfte deuten.

2. Vergleich der Versuchsergebnisse mit der Theorie.

Die im theoretischen Teil abgeleiteten Formeln werden von uns folgendermaßen angewandt. Wir berechnen die Differenz der Beweglichkeiten eines Ions der Sorte 3 in einer Lösung des Salzes 12 ($l_3^{(12)}$) (bei verschwindend geringer Konzentration des Ions der Sorte 3) mit der Beweglichkeit, die das Ion in der Lösung des reinen Salzes 32 ($l_3^{(32)}$) von der gleichen totalen Konzentration hat. Aus dem so abgeleiteten Effekt für den Grenzfall von sehr wenig Ionen der Sorte 3 in einer Lösung des Salzes 21 können wir der Größenordnung nach auf den entsprechenden Effekt in den von uns untersuchten Lösungen schließen. Außerdem befinden wir uns bei 0,1 n. Lösungen schon weit außerhalb des strengen Gültigkeitsbereichs der Onsagerschen Theorie, so daß aus den Formeln nur qualitative Schlüsse gezogen werden dürfen.

Gemische von Salzsäure und Kaliumchlorid. Nach F. Kohlrausch setzen wir:

$$l^0_{K\cdot} = 64{,}6;\ l^0_{Cl'} = 65{,}5;\ l^0_{H\cdot} = 315\,.$$

Wir berechnen nach (18) und (19) die Differenz der Beweglichkeiten des Wasserstoffions in 0,1 n. *KCl* (mit verschwindend wenig Wasserstoffionen) und in 0,1 n. *HCl*, wobei die Δ^{II}-Glieder gleich sind und sich wegheben:

$$l^{(0{,}1\,n.\,KCl)}_{H\cdot} - l^{(0{,}1\,n.\,HCl)}_{H\cdot} = -\Delta^{I} l^{(0{,}1\,n.\,KCl)}_{H\cdot} + \Delta^{I} l^{(0{,}1\,n.\,HCl)}_{H\cdot} = -44{,}7 + 22{,}4 = \mathbf{-22{,}3}\,.$$

Ein Wasserstoffion hätte also in 0,1 n. *KCl*-Lösung eine um 22,3 Einheiten geringere Beweglichkeit als in 0,1 n. Salzsäure. Wir finden experimentell bei dem System 0,05 n. *HCl* + 0,05 n. *KCl* für das Wasserstoffion eine Abnahme der Beweglichkeit gegenüber der in 0,1 n. *HCl* von 10 Einheiten (mittlerer Fehler $\pm$ 0,9), für das System 0,08 n. *KCl* 0,02 n. *HCl* eine von 12,8 Einheiten (mittlerer Fehler $\pm$ 0,9). Wenn wir auf den Grenzfall von sehr wenig *HCl* in 0,1 n. *KCl* extrapolieren, so kommen wir auf eine Beweglichkeitsabnahme von etwa 15 Einheiten.

Im Falle einer Lösung von wenig *KCl* in 0,1 n. *HCl* erhalten wir für die Beweglichkeiten des Kaliumions, wobei die Δ^{II}-Glieder sich wieder wegheben:

$$l^{(0{,}1\,n.\,HCl)}_{K\cdot} - l^{(0{,}1\,n.\,KCl)}_{K\cdot} = -\Delta^{I} l^{(0{,}1\,n.\,HCl)}_{K\cdot} + \Delta^{I} l^{(0{,}1\,n.\,KCl)}_{K\cdot} = -1{,}18 + 4{,}6 = \mathbf{+3{,}4}\,.$$

Ein Kaliumion hätte danach in 0,1 n. *HCl* eine um 3,4 Einheiten größere Beweglichkeit als in 0,1 n. *KCl*. In dem untersuchten Gemisch 0,05 n. *HCl* + 0,05 n. *KCl* könnten wir demnach eine Beweglichkeitszunahme des Kaliumions gegenüber der Beweglichkeit in 0,1 n. *KCl* von 0 bis 3,4 Einheiten erwarten. Wir finden experimentell eine Zunahme von 0,9 Einheiten (mittlerer Fehler $\pm$ 0,55). Trotz der Unsicherheit des Wertes sieht man, daß er sich in die geforderten Grenzen einfügt.

Gemisch von Salzsäure und Bariumchlorid. Dieser Fall unterscheidet sich vom vorhergehenden dadurch, daß das elektrophoretische Glied in (18) und (19) für 0,1 n. $BaCl_2$ und 0,1 n. *KCl* sowie für die Gemische der beiden Lösungen verschieden ist, weil die Ionenstärke nicht die gleiche ist.

Wir setzen nach F. Kohlrausch:

$$l^0_{H\cdot} = 315;\ l^0_{Cl'} = 65{,}5\ ;\ l^0_{Ba^{\cdot\cdot}} = 55\,.$$

Für die Differenzen der Beweglichkeiten des Wasserstoffions in 0,1 n. $BaCl_2$ und 0,1 n. *HCl* erhalten wir nach (18) und (19):

$$l^{(0{,}1\,n.\,BaCl_2)}_{H\cdot} - l^{(0{,}1\,n.\,HCl)}_{H\cdot} = -\Delta^{I} l^{(0{,}1\,n.\,BaCl_2)}_{H\cdot} + \Delta^{I} l^{(0{,}1\,n.\,HCl)}_{H\cdot} - \Delta^{II} l^{(0{,}1\,n.\,BaCl_2)}_{H\cdot} + \Delta^{II} l^{(0{,}1\,n.\,HCl)}_{H\cdot} = -59{,}6 + 22{,}4 - 9{,}4 + 7{,}6 = \mathbf{-39{,}4}\,.$$

Die experimentell gefundene Beweglichkeitsverminderung des Wasserstoffions im Gemisch 0,05 n. $BaCl_2$ 0,05 n. *HCl* gegenüber der in 0,1 n. *HCl* beträgt 11,2 Einheiten. (Mittlerer Fehler $\pm$ 0,75.)

Für die Differenz der Beweglichkeiten des Bariumions in 0,1 n. *HCl* und 0,1 n. $BaCl_2$ berechnen wir:

$$l^{(0{,}1\,n.\,HCl)}_{Ba^{\cdot\cdot}} - l^{(0{,}1\,n.\,BaCl_2)}_{Ba^{\cdot\cdot}} = -\Delta^{I} l^{(0{,}1\,n.\,HCl)}_{Ba^{\cdot\cdot}} + \Delta^{I} l^{(0{,}1\,n.\,BaCl_2)}_{Ba^{\cdot\cdot}} - \Delta^{II} l^{(0{,}1\,n.\,HCl)}_{Ba^{\cdot\cdot}} + \Delta^{II} l^{(0{,}1\,n.\,BaCl_2)}_{Ba^{\cdot\cdot}} = -3{,}5 + 8{,}4 - 15{,}2 + 18{,}8 = \mathbf{+8{,}5}\,.$$

Die Beweglichkeit des Bariumions in dem Gemisch 0,05 n. *HCl* 0,05 n. $BaCl_2$ müßte demnach um 0 bis 8,5 Einheiten größer sein, als in 0,1 n. $BaCl_2$. Experimentell finden wir eine Zunahme von 2,6 Einheiten (mittlerer Fehler $\pm$ 0,6).

Digitized by Google

Tabelle VIII.

Nr.		0,05 n. $BaCl_2$ 0,05 n. HCl		0,05 n. KCl 0,05 n. HCl		0,08 n. KCl 0,02 n. HCl	0,1 n. KCl; $\lim c_H = 0$ extrapol. Wert
		$\Delta l_{Ba^{..}}$	$\Delta l_{H^{\cdot}}$	$\Delta l_{K^{\cdot}}$	$\Delta l_{H^{\cdot}}$	$\Delta l_{H^{\cdot}}$	$\Delta l_{H^{\cdot}}$
1	berechnet	+ 8,5	− 39,0	+ 3,4	− 22,3	− 22,3	− 22,3
2	gefunden	+ 2,6	− 11,2	+ 0,9	− 10	− 12,8	− 15
3	Quotient	3,3	3,5	3,7	2,2	1,9	1,5

In Tabelle VIII sind in Reihe 1 die berechneten Zunahmen der Beweglichkeit der Ionen im Gemisch gegenüber der in reiner Lösung angegeben; Reihe 2 enthält die entsprechenden experimentell gefundenen Werte und Reihe 3 die Quotienten aus den berechneten und gefundenen Werten. Der Quotient ist bei den vergleichbaren Lösungen 0,05 n. $BaCl_2$ 0,05 n. HCl und 0,05 n. KCl 0,05 n. HCl etwa gleich 3.

Aus zwei Gründen können die berechneten Werte mit den gefundenen nicht übereinstimmen. Erstens gelten die Onsagerschen Formeln bei den untersuchten Lösungen wegen der zu hohen Konzentration nicht mehr quantitativ, und zweitens beziehen sich unsere Erweiterungen der Onsagerschen Formeln nur auf Gemische, in denen das betrachtete Ion in verschwindend geringer Menge vorhanden ist. Der durch Extrapolation erhaltene Wert für das Wasserstoffion in 0,1 n. KCl mit verschwindend geringen Wasserstoffionengehalt beträgt aus dem ersten Grunde nur $^2/_3$ des theoretischen Wertes. Hiermit steht in Einklang, daß auch die nach den Onsagerschen Formeln berechnete Verminderung der Äquivalentleitfähigkeit von 0,1 n. HCl gegenüber der bei unendlicher Verdünnung schon erheblich zu groß gefunden wird. Überträgt man diesen Befund auf die anderen Werte der Zeile 2 der Tabelle, so wären diese noch um ca. 50 Proz. zu vergrößern. Der dann noch verbleibende Unterschied gegen den theoretischen Wert ist darauf zurückzuführen, daß die obigen Formeln auf zu hohe Konzentration des Zusatzions angewandt wurden.

Gemisch von Kalium- und Bariumchlorid. Für die Differenz der Beweglichkeiten des Kaliumions in 0,1 n. $BaCl_2$ und 0,1 n. KCl errechnen wir nach Gleichung (18) und (19):

$$l_{K^{\cdot}}^{(0{,}1\,\mathrm{n.}\,BaCl_2)} - l_{K^{\cdot}}^{(0{,}1\,\mathrm{n.}\,KCl)} = -\Delta^{\mathrm{I}} l_{K^{\cdot}}^{(0{,}1\,\mathrm{n.}\,BaCl_2)} + \Delta^{\mathrm{I}} l_{K^{\cdot}}^{(0{,}1\,\mathrm{n.}\,KCl)} - \Delta^{\mathrm{II}} l_{K^{\cdot}}^{(0{,}1\,\mathrm{n.}\,BaCl_2)} + \Delta^{\mathrm{II}} l_{K^{\cdot}}^{(0{,}1\,\mathrm{n.}\,KCl)}$$
$$= -5{,}1 + 4{,}6 - 9{,}4 + 7{,}6 = \mathbf{-2{,}3}.$$

Danach müßte die Beweglichkeit des Kaliumions in unserem Gemisch um 0 bis 2,3 Einheiten kleiner sein als in 0,1 n. Kaliumchlorid. Der Unterschied rührt fast nur von den elektrophoretischen Gliedern her und ist daher nur klein. Experimentell finden wir eine Beweglichkeitsabnahme von 0,5 Einheiten.

Für die Differenz der Beweglichkeiten des Bariumions in 0,1 n. KCl und 0,1 n. $BaCl_2$ errechnen wir nach (18) und (19):

$$l_{Ba^{..}}^{(0{,}1\,\mathrm{n.}\,KCl)} - l_{Ba^{..}}^{(0{,}1\,\mathrm{n.}\,BaCl_2)} = -\Delta^{\mathrm{I}} l_{Ba^{..}}^{(0{,}1\,\mathrm{n.}\,KCl)} + \Delta^{\mathrm{I}} l_{Ba^{..}}^{(0{,}1\,\mathrm{n.}\,BaCl_2)} - \Delta^{\mathrm{II}} l_{Ba^{..}}^{(0{,}1\,\mathrm{n.}\,KCl)} + \Delta^{\mathrm{II}} l_{Ba^{..}}^{(0{,}1\,\mathrm{n.}\,BaCl_2)}$$
$$= -8{,}7 + 8{,}4 - 15{,}2 + 18{,}8 = \mathbf{+3{,}3}.$$

Wir leiten auf diese Weise ab, daß sich das Barium in unserer gemischten Lösung um 0 bis 3,3 Einheiten schneller bewegen soll als in 0,1 n. $BaCl_2$. Experimentell finden wir eine Zunahme von 0,8 Einheiten.

Die Theorie sagt die Effekte im richtigen Sinne voraus und verlangt auch, daß sie nur klein sind, wie es durch das Experiment bestätigt wird.

Die gefundenen Effekte lassen sich nach den abgeleiteten Formeln im richtigen Sinne und in richtiger Größenordnung voraussagen. Das ist zweifellos ein Erfolg der modernen Elektrolyttheorie, zumal das Verhalten des Wasserstoffions auch qualitativ auf keine andere Weise erklärt werden kann als durch die Wirkung interionischer Kräfte.

3. Bemerkungen zur Gesamtleitfähigkeit in gemischten Elektrolyten.

Die Leitfähigkeit eines Gemisches zweier verdünnter starker Elektrolyte ist im allgemeinen sehr nahe gleich dem Wert, den man errechnet, wenn man annimmt, daß die Leitfähigkeit sich im Gemisch rein additiv aus der Leitfähigkeit der Komponenten zusammensetzt[1]).

Wir finden diese Regel bei dem Gemisch 0,05 n. $BaCl_2$ 0,05 n. KCl bestätigt. Die Beweglichkeiten von Kalium und Barium weichen zwar von der in ihren reinen Lösungen ab, aber in entgegengesetzter Weise und ungefähr gleicher Größe, so daß die Abweichungen sich in bezug

1) Vgl. W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. **4** 380, 1889; S. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem **31**, 206, 1899; A. A. Noyes daselbst, **52**, 634, 1905

Digitized by Google

auf Leitfähigkeit herausheben. Anders ist es, wenn die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen sehr verschieden ist, wie es in unseren Gemischen von Salzsäure mit Barium- bzw. Kaliumchlorid der Fall ist. Auch hier sind die Abweichungen der Beweglichkeiten der Kationen von der in reiner Lösung von verschiedenem Vorzeichen, aber auch von anderer Größenordnung, so daß sie sich nicht aufheben können. In der folgenden Tabelle sind die spez. Leitfähigkeiten der von uns untersuchten Lösungen mit den nach dem Additivitätsprinzip errechneten Werten zusammengestellt:

	gefunden	berechnet
0,05 n. *KCl*; 0,05 n. $BaCl_2$	0,01012	0,01014
0,05 n. *HCl*; 0,05 n. $BaCl_2$	0,02181	0,02228
0,05 n. *KCl*; 0,05 n. *HCl*	0,02275	0,02306
0,08 n. *KCl*; 0,02 n. *HCl*	0,01572	0,01690

Zusammenfassung.

1. Die von Onsager im Anschluß an Debye und Hückel abgeleiteten Formeln für die Ionenbeweglichkeit starker Elektrolyte wurden auf Gemische zweier Elektrolytlösungen erweitert, in denen eine Komponente in verschwindend geringer Konzentration vorhanden ist.

2. Zur Prüfung der Theorie wurden die Ionenbeweglichkeiten in Gemischen der Lösungen von $BaCl_2$ mit *KCl*, $BaCl_2$ mit *HCl* und von *KCl* mit *HCl*, in denen die Gesamtkonzentration 0,1 betrug, durch Bestimmung der Leitfähigkeit und der Überführungszahl nach Hittorf festgestellt.

3. Es zeigte sich, daß die Beweglichkeit des Wasserstoffions in den Gemischen erheblich geringer ist als in reiner Salzsäure von der gleichen Chlorionenkonzentration. Umgekehrt wurde die Beweglichkeit des Bariums und des Kaliums in den Gemischen mit Salzsäure etwas größer gefunden als in den entsprechenden reinen Salzlösungen.

4. Die experimentellen Befunde bestätigen qualitativ die Forderungen der Theorie. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Messungen aus experimentellen Gründen an Lösungen vorgenommen wurden, deren Konzentrationen für die quantitative Anwendung der Onsagerschen Theorie zu hoch waren und in denen außerdem das Mischungsverhältnis der Komponenten endlich war. Die Versuchsergebnisse stehen dagegen im Widerspruch mit der klassischen Theorie.

5. Die Leitfähigkeit gemischter Elektrolytlösungen wurde diskutiert, und insbesondere dargelegt, warum die Leitfähigkeit in Gemischen von *KCl* und *HCl* keine additive Eigenschaft ist.

(Eingegangen 20. August 1929.)

Das Absorptionsspektrum des Nickeldampfes. Neue Multipletten des Nickels (I).

Von R. G. Loyarte und A. T. Williams.

1. Einleitung.

Wir haben mit vorliegender Arbeit das Absorptionsspektrum des Nickeldampfes untersucht und gebrauchten dazu die gleiche Apparatur, die wir gelegentlich einer früheren Veröffentlichung über die Absorptionsspektren der Zinn-, Mangan- und Silberdämpfe (1) beschrieben haben.

Außerdem haben wir einige Terme des Bogenspektrums des genannten Elementes identifizieren können, was uns die Möglichkeit gab, fünf neue Multipletten festzustellen. Schließlich besprechen wir im letzten Teile dieser Arbeit die Gültigkeit der Beziehung:

$$\frac{N'}{N} = e^{-\frac{E}{RT}}$$

für den Fall des Nickels, wobei wir uns die Struktur des Spektrums vergegenwärtigen, wie wir es in früheren Arbeiten bei Zinn und Thallium getan haben.

2. Experimentelle Resultate.

Das Absorptionsspektrum der Dämpfe des Nickels ist von Angerer und Joos (2), von Mc Lennan und Mc Lay (3) und von Majumdar (4) untersucht worden. Die Methode des unter Wasser befindlichen Funkens ist von Narayan und Rao (5), von Majumdar (6) und schließlich von Meggers und Walters (7), deren Resultate die vollständigsten sind, verwandt worden.

Die Tabelle I, die unsere experimentell gewonnenen Resultate wiedergibt, enthält die Wellenlängen in Ångström-Einheiten, die Frequenzen im Vakuum und die Intensitäten in Emission und Absorption nach Meggers und Walters. Die Serien stimmen überein mit der Bezeichnung des Paragraphen 3 dieser Arbeit. Die Hauptkolonne „Beobachter" enthält in der ersten Unterkolonne die Resultate von Angerer und Joos mit den Originalzahlen und diejenigen Majumdars mit dem Zeichen $\times$; in der zweiten Unterkolonne sind die Resultate von Mc. Lennan und Mc. Lay mit dem Zeichen $+$; in der dritten diejenigen von Narayan und Rao mit den Originalzahlen und in der letzten Unterkolonne unsere Resultate mit der gleichen Bezeichnung, die wir bereits in unserer vorhergehenden Arbeit gebraucht haben. (s = stark, m = mittel, f = schwach und sf = sehr schwach.)

Die Resultate von Meggers und Walters, Narayan und Rao und Majumdar entsprechen dem Spektrum des Unterwasser-Funkens, einer Methode, die wohl gestattet eine größere Zahl von Linien zu erlangen, die, was Genauigkeit an-

Digitized by Google

Tabelle I.

λ I. Å	ν in Vakuum	I		Serie	Beobachter			
		A	E		A.	Mc.	N. u. R.	L. u. W.
3320,26	30109,50	20	20 R	$^3F_3 - d\,^1D_2$		+	1	m
15,67	151,19	30	30 R	$s\,^3\bar{D}_2 - d\,^1\bar{F}_3$	×	+	2	vf
3271,12	561,81	2	10	$s\,^3\bar{D}_2 - d\,^1D_2$			1	
50,75	753,30	2	9	$s\,^1\bar{D}_2 - p\,^3\bar{D}_2$			2	vf?
43,06	826,18	20	25 R	$s\,^3\bar{D}_3 - d\,^1\bar{F}_3$		+	4	
34,65	906,28	10	10 r	$s\,^3\bar{D}_2 - lp\,^3G_2$			1	f
33,17	920,50						1	
32,95	922,65	25	25 R	$^3F_4 - lp\,^3G_5$		+	5	
26,99	979,69	3	5	$^3F_4 - lp\,^3G_4$			1	
25,03	998,54	10	10 r	$s\,^1\bar{D}_2 - lp\,^3D_1$		+	2	
21,66	31030,96	10	10 r	$^3F_4 - d\,^1F_3$		+	2	
3134,11	897,81	50	60 R	$s\,^3\bar{D}_1 - lp\,^3F_2$		+	10	
14,13	32102,44	2	20 R	$s\,^3\bar{D}_2 - d\,^1\bar{P}_1$		+	1	
07,72	168,66			$^3F_3 - lp\,^3D_3$			0	
05,47	191,98	5	15 r	$^3F_2 - lp\,^3D_1$		+	1	f
01,88	229,18	125	40 R	$s\,^1\bar{D}_2 - lp\,^1\bar{F}_3$		+	10	f
01,56	232,49		100 R	$s\,^3\bar{D}_2 - lp\,^3\bar{F}_3$		+		
3099,12	257,92	4	12 r	$^3F_3 - lp\,^1G_4$		+	1	
97,12	278,72	6	15 r	$^3F_3 - lp\,^3\bar{F}_3$		+	1	
80,76	450,15	10	20 R	$s\,^3\bar{D}_1 - lp\,^3D_2$		+	2	
66,46	601,47						0	
64,63	620,95	20	25 R	$s\,^3\bar{D}_2 - lp\,^3D_3$	×	+	2	f
57,65	695,41	50	50 R	$s\,^3\bar{D}_1 - lp\,^3D_1$	×	+	9	f
54,32	731,06	40	50 R	$s\,^3\bar{D}_2 - lp\,^3\bar{F}_2$	×	+	7	f
50,83	768,49	100	100 R	$s\,^3\bar{D}_3 - lp\,^3\bar{F}_4$	×	+	10	m
45,01	831,07	5	10 r	$^3F_3 - lp\,^3D_2$			1	
37,94	907,49	60	60 R	$s\,^3\bar{D}_3 - lp\,^3\bar{F}_3$	×	+	8	vf
31,87	973,38	10	10 r	$^3F_4 - lp\,^3\bar{F}_4$			1	m
19,15	33112,29	20	20 R	$^3F_4 - lp\,^3\bar{F}_3$	×	+	3	vf
12,01	190,81	60	75 R	$s\,^1\bar{D}_2 - lp\,^1D_2$	×	+	8	m
03,63	283,40	40	60 R	$s\,^3\bar{D}_2 - lp\,^3D_2$	×	+	10	m
02,49	295,98	80	100 R	$s\,^3\bar{D}_3 - lp\,^3D_3$	×	+	10	m
2994,46	385,31	20	25 R	$s\,^3\bar{D}_3 - lp\,^1G_4$	×	+	3	f
92,60	406,08	15	20 R	$s\,^3D_3 - lp\,^3F_3$		+	3	f
84,13	500,87	10	12 R	$^3F_4 - lp\,^3D_3$	×		1	f
81,65	528,69	20	20 R	$s\,^3D_2 - lp\,^3D_1$		+	2	f
43,92	958,39	25	6	$s\,^3D_3 - lp\,^3D_2$		+	4	f
2821,30	35434,30	15	4	$s\,^3D_3 - lp\,^1F_3$			3	f
2798,65	720,98	10	4	$s\,^3D_2 - lp\,^1D_2$	×		4	m
2511,02	39812,46						2	
10,89	814,61	5	5	$Ni^+ : {}^2F\,{}^4G$			2	
01,28	969,91	3	1					f
2491,18	40129,45	4	1				1	f
90,69	137,42	4	1					
89,51	156,40	1	—	$s\,^3\bar{D}_3 - z\,^3D_3$				f
88,15	178,39	6	1					f
84,04	244,87	5	1	$s\,^1\bar{D}_2 - y\,^3F_3$			1	f
79,77	314,09	3	1					f
79,50	318,71		1					
76,88	361,24	3	2	$^3F_4 - z\,^3D_3$			1	vf
72,92	425,85	4	1				2	f
72,07	439,64	6	3	$^3F_2 - z\,^3D_2$				

Digitized by Google

Tabelle I (Fortsetzung).

λ I. Å	ν in Vakuum	I		Serie	Beobachter			
		A	E		A.	Mc.	N. u. R.	L. u. W.
2465,28	40551,09	2	1	$^3F_2 - x\,^3\bar{F}_3$				f
41,83	940,44	10	2	$s\,^3\bar{D}_1 - z\,^3D_2$			4	f
37,90	41006,47						3	
24,03	241,17	5	1	$s\,^3\bar{D}_1 - x\,^3\bar{F}_2$			4	f
23,66	247,36	4	1				4	
23,33	253,00	4	1	$^3F_3 - y\,^3\bar{F}_4$			4	f
21,23	288,76	7	1	$^3F_3 - x\,^3\bar{F}_4$			4	f
19,31	321,54	20	1	$^3F_3 - z\,^3D_2$			5	f
12,65	435,64	10	1	$^3F_3 - x\,^3\bar{F}_3$			3	f
01,85	621,97	20	1	$^3F_3 - x\,^3\bar{F}_2$			8	f
2396,65	712,42	3	1	$s\,^1\bar{D}_2 - z\,^3D_1$				
96,38	716,80	3	1	$^3F_2 - y\,^3\bar{F}_2$			4	
94,53	749,24	10	2	$Ni^+ : {}^2F\,{}^2G$			7	
93,12	773,80	15	1	$s\,^3\bar{D}_2 - z\,^3D_2$				f
92,96	776,46		1					
88,92	847,16						5	
87,56	871,05	4	1	$s\,^1\bar{D}_2 - 2p\,^3G_3$			4	
86,59	888,06	10	1	$s\,^3\bar{D}_2 - x\,^3\bar{F}_3$				f
84,40	926,47	6	1	$^3F_3 - 2p\,^3\bar{F}_4$				f
79,73	42009,27			$s\,^1\bar{D}_2 - 2p\,^3\bar{F}_2$			1	
76,02	074,35	7	1	$s\,^3\bar{D}_2 - x\,^3\bar{F}_2$				f
75,60	081,77						4	
75,43	084,83							
65,68	258,27	1	1	$^3F_2 - 2p\,^3D_2$				v f
62,06	322,96	10	1	$^3F_3 - y\,^3\bar{F}_3$			5	f
60,64	348,48	10	1	$^3F_2 - 2p\,^3F_3$			5	f
58,87	380,29	8	1	$s\,^3\bar{D}_3 - y\,^3\bar{F}_4$			5	f
56,87	416,18	10	1	$s\,^3\bar{D}_2 - x\,^3\bar{F}_4$			5	f
55,06	448,76	10	1	$s\,^3\bar{D}_3 - z\,^3D_2$			5	f
47,53	548,87	15	1	$^3F_4 - y\,^3\bar{F}_4$	2	+		f
46,64	601,14	4	1	$^3F_3 - y\,^3\bar{F}_2$			6	f
46,09	611,09						6	
45,55	620,94	30	2 R	$^3F_4 - x\,^3\bar{F}_4$	2	+	6	s
38,50	749,83	2	1	$s\,^3\bar{D}_3 - x\,^3\bar{F}_2$				
37,49	767,83	50	1	$^3F_4 - x\,^3F_3$	0	+	9	s
37,10	774,99		1	$s\,^3\bar{D}_2 - y\,^3F_3$		+		
31,70	873,92	2	1	$^3F_3 - 2p\,^3D_3$			3	
29,97	905,74	50	2	$^3F_3 - 2p\,^3D_1$		+	9	m
25,80	982,76	50	3 R	$^3F_3 - 2p\,^3G_4$	1	+	?	s
21,39	43064,44	60	3 R	$^3F_2 - 2p\,^3G_3$		+	9	s
20,03	089,55	100	5 R	$^3F_4 - 2p\,^3G_5$	6	+		
18,78	112,91					+	9	
17,16	143,03	50	2 R	$^3F_3 - 2p\,^3D_2$	1	+	9	m
13,98	202,24	100	2 u	$^3F_2 - 2p\,^3F_3$	2	+	9	s
13,66	208,33		2 u					
12,34	232,95	50	3 R	$^3F_3 - 2p\,^3\bar{F}_3$	1	+		m
10,96	258,83	100	3 R	$^3F_4 - 2p\,^3F_4$	4	+		
10,03	276,24		1					s
09,49	280,33		1					
07,35	326,33	3	1	$s\,^3D_2 - 2p\,^3D_3$			2	
02,97	408,76	10	3	$s\,^3D_1 - z\,^3D_1$			4	
00,77	450,25	20	2 u	$s\,^3D_3 - y\,^3F_3$			10	m

Digitized by Google

Tabelle I (Fortsetzung).

λ I. Å	ν in Vakuum	I		Serie	Beobachter			
		A	E		A.	Mc.	N. u. R.	L. u. W.
2293,15	43594,70	5	3	$s\,^3\bar{D}_2 - 2p\,^3D_2$		+	10	
90,08	653,10	25	6	$^3F_4 - y\,^3\bar{F}_3$		+		f
88,46	684,00	4	3	$s\,^3\bar{D}_2 - 2p\,^3\bar{F}_3$				m
87,40	704,20	8	2	$s\,^3\bar{D}_1 - 2p\,^3F_2$				vf
71,96	44001,20	6	2	$s\,^3\bar{D}_3 - 2p\,^3D_3$			3	m
67,61	085,60	2	2	$^3F_3 - 2p\,^3\bar{F}_2$			5	
66,40	109,20	3	2	$s\,^3\bar{D}_3 - 2p\,^3G_4$			5	
61,43	206,10	10	2	$^3F_4 - 2p\,^3D_3$			6	vf
59,56	242,70	7	3	$s\,^3D_1 - 2p\,^3D_1$			6	f
58,16	270,10	6	3	$s\,^3\bar{D}_3 - 2p\,^3D_2$			6	f
55,89	314,60	2	2	$^3F_4 - 2p\,^3G_4$				f
54,84	335,30	8	2				1	
53,62	359,30	10	2	$s\,^3\bar{D}_3 - 2p\,^3\bar{F}_3$			5	f
51,52	400,60	3	2	$s\,^3D_2 - 2p\,^3G_3$			4	
44,51	539,30	3	3	$s\,^3D_2 - 2p\,^3\bar{F}_2$		+	8	m

belangt, aber der Methode der Absorption von Dämpfen unterlegen ist und zwar in dem Sinne, daß sie nicht nur nicht gestattet die Linien des Bogens von denen des Funkens klar zu trennen, sondern auch eine Unterscheidung der verschiedenen Grundniveaus, die das Bogenspektrum hervorbringen, unmöglich macht.

Bezüglich der Resultate, die mit der Methode der Absorption von Dämpfen erlangt wurden, sind diejenigen von Angerer und Joos und von Majumdar sehr viel weniger vollständig als die unsrigen, weil angeblich die von den erst genannten Autoren angewandte Temperatur 2500° und die des danach genannten Autors 2000° betrug. Die von uns erreichte Höchsttemperatur überstieg nicht 2400°. Dagegen sind die Resultate von Mc. Lennan und Mc. Lay vollständiger als die unsrigen zu Beginn des ultravioletten Gebietes (von 3320 bis 3080), zeigen aber viel weniger Linien im Restgebiet des Ultravioletten; besonders wird zwischen 2821 und 2300 keine Linie erwähnt. Diese Autoren erwähnen nicht, bei welcher Temperatur sie gearbeitet haben, aber man kann auf Grund der Beschreibung der Versuchsanordnung annehmen, daß sie zwischen 2000° und 2500° schwankte.

Tabelle II.

Terme	Identifizierte Terme				
	$j=5$	$j=4$	$j=3$	$j=2$	$j=1$
$2p\,^3G_{543}$	n'_5	r'_4	v'		
$y\,^3F_{432}$		c'_4	o'_3	u'	
$x\,^3F_{432}$		e'_4	l'_3	m'_2	
$2p\,^3D_{321}$			q'_3	t'_2	1_1
$z\,^3D_{321}$			a'_3	k'_2	l'_1

3. Struktur des Nickel-Spektrums Neue Multipletten.

Die Struktur des Nickelspektrums ist zuerst von Bechert und Sommer (8) bestimmt worden, dann von Bechert (9) und auch von Walters (10). Russell (11) bespricht in seiner Arbeit über die Beziehungen innerhalb der Spektren der

Tabelle III.
Ni (*I*) Terme.

Konfigurationen	Terme		Terme	
	r, l, j	ν	r, l, j	ν
$(3d)^8\,(4s)^2$	$^3F_4$	0,00		
,,	$^3F_3$	1332,15		
,,	$^3F_2$	2216,55		
$(3d)^9\,(4s)$	$s\,^3D_3$	204,82		
,,	$s\,^3D_2$	879,82		
,,	$s\,^3\bar{D}_1$	1713,11		
,,	$s\,^1\bar{D}_2$	3409,95		
$(3d)^9\,(4p)$	$d\,^1F_3$	31031,00		
,,	$d\,^1D_2$	31441,65		
,,	$d\,^1P_1$	32982,26		
$(3d)^8\,(4s)\,(p)$	$lp\,^3G_5$	30922,65	$2p\,^3G_5$	43089,55
,,	$lp\,^3G_4$	30979,69	$2p\,^3G_4$	44314,60
,,	$lp\,^3G_3$	31786,10	$2p\,^3G_3$	45280,42
,,	$lp\,^1G_4$	33590,07		
,,	$lp\,^3F_4$	32973,31	$2p\,^3\bar{F}_4$	43258,62
,,	$lp\,^3\bar{F}_3$	33112,31	$2p\,^3F_3$	44565,03
,,	$lp\,^3\bar{F}_2$	33610,92	$2p\,^3\bar{F}_2$	45418,79
,,	$lp\,^1F_2$	35639,13		
,,	$lp\,^3D_3$	33500,73	$2p\,^3D_3$	44210,30
,,	$lp\,^3D_2$	34163,25	$2p\,^3D_2$	44474,82
,,	$lp\,^3D_1$	34408,49	$2p\,^3D_1$	45955,81
,,	$lp\,^1D_2$	36600,76		

Digitized by Google

Tabelle IV.

r, l, j	ν	r, l, j	ν
$z\,^3D_3$	40361,24	$y\,^3F_4$	42584,87
$z\,^3D_2$	42653,58	$y\,^3F_3$	43654,82
$z\,^3D_1$	45122,37	$y\,^3F_2$	43933,39
		$x\,^3F_4$	42620,94
		$x\,^3F_3$	42767,79
		$x\,^3F_2$	42954,77

Eisengruppe, die Konfigurationen, die die verschiedenen Terme des Spektrums des Nickels verursachen, und stellt die zahlenmäßigen Werte einiger Terme fest.

Unsererseits haben wir verschiedene von Bechert und Sommer festgestellte Werte, wofür die genannten Autoren nur den Wert der inneren Quanten bestimmt hatten, mit den Werten l und r bezeichnet. Die Tabelle II gibt die Einzelheiten der klassifizierten Terme.

Die Tabellen III und IV enthalten die numerischen Werte der Terme des Nickelspektrums, deren Kombinationen wir in der Absorption gefunden haben, außerdem jene, die wir in Übereinstimmung mit der Tabelle II festgestellt haben.

Die Tabelle IV enthält die anderen Terme, die wir festgestellt haben, deren Ursprung aber nicht genau angegeben werden kann; aller Wahrscheinlichkeit nach verdanken sie ihre Entstehung der Konfiguration $(3d)^8\,(4s)\,(s)$, oder auch wohl derjenigen $(3d)^9(d)$; wir haben sie mit den Buchstaben x, y und z bezeichnet.

Mit Hilfe der identifizierten Terme und der Grundterme ^3F und $s\,^3\bar{D}$ haben wir die folgenden Multipletten zusammengestellt; und zwar sind dabei die Wellenlängen derjenigen Linien, die auf Grund unserer Resultate in Absorption erscheinen, stark gedruckt.

4. Besprechung der Resultate.

Die Tabelle VI bringt das Verhältnis der Zahl der angeregten Atome (N') zur Gesamtzahl aller

Tabelle V.

Multipletten.

$^3F - x\,^3F$:	$x\,^3\bar{F}_4$	$x\,^3\bar{F}_3$	$x\,^3\bar{F}_2$
$^3F_4$	**2345,55** (30) s	**2337,48** (50) s	
$^3F_3$	**2421,23** (7) f	**2412,65** (10) f	**2401,85** (20) f
$^3F_2$		**2465,28** (2) f	2453,98 (4)
$s\,^3\bar{D} - x\,^3\bar{F}$:			
$s\,^3\bar{D}_3$	**2356,87** (10) f	2348,74 (2)	2338,50 (2)
$s\,^3D_2$		**2386,58** (10) f	**2376,02** (7) f
$s\,^3D_1$			**2424,03** (5) f
$^3F - 2p\,^3G$:	$2p\,^3G_5$	$2p\,^3G_4$	$2p\,^3G_3$
$^3F_4$	**2320,03** (100) s	**2255,89** (2) f	2206,75 (3) ([12])
$^3F_3$		**2325,80** (50) s	2274,68 (2) ([12])
$^3F_2$			**2321,39** (60) s
$^3F - 2p\,^3D$:	$2p\,^3D_3$	$2p\,^3D_2$	$2p\,^3D_1$
$^3F_4$	**2261,43** (10) vf		
$^3F_3$	2331,70 (2)	**2317,16** (50) m	
$^3F_2$	2380,79 (2)	**2365,68** (1) vf	**2329,97** (50) m
$s\,^3\bar{D} - 2p\,^3D$:			
$s\,^3\bar{D}_3$	**2271,96** (6) m	**2258,16** (6) f	
$s\,^3D_2$	2307,35 (1) ([13])	2293,15 (5)	**2259,56** (7) f
$s\,^3D_1$		2337,81 (1) ([13])	2302,97 (10)
$^3F - y\,^3\bar{F}$:	$y\,^3\bar{F}_4$	$y\,^3F_3$	$y\,^3F_2$
$^3F_4$	**2337,10** (50) s	**2290,08** (25) f	
$^3F_3$	**2423,33** (4) f	**2362,06** (10) f	**2346,64** (4) f
$^3F_2$		2412,64 (1) ([13])	2396,38 (3)

([12]) und ([13]) bezieht sich auf Literaturangaben.

Digitized by Google

Atome (N), für die tiefen Niveaus des Nickelatoms und zwar bezogen auf eine absolute Temperatur von 2500°.

Tabelle VI.

Terme	ν	E	$N'/N = e^{-\frac{E}{2500\,R}}$
$^3F_3$	1332,15	0,164	1/2,1
$^3F_2$	2216,55	0,274	1/3,6
$s\,^3D_3$	204,82	0,025	1/1,1
$s\,^3\bar{D}_2$	879,82	0,109	1/1,7
$s\,^3D_1$	1713,11	0,211	1/2,7
$s\,^1D_2$	3409,95	0,421	1/7,0

Das Problem ist hier komplizierterer Natur als im Falle des Zinns, denn hier sind nicht nur die zahlenmäßigen Differenzen zwischen den Niveaus in Berücksichtigung zu ziehen, sondern auch der Umstand, daß beim Nickel die Terme ^3F einer ganz anderen Konfiguration angehören als derjenigen, die die $\bar{D}$-Terme verursacht; es ist nämlich:

$$^3F \rightarrow {}^3\bar{D}\,{}^1\bar{D} : (3d)^8\,(4s)^2 \rightarrow (3d)^9\,(4s)\,.$$

Die Überprüfung der experimentell gefundenen Resultate zeigt, daß die sehr kräftigen Linien, die in Absorption auftreten, der Mehrzahl nach als zum Niveau $^3F_4$ gehörig zu betrachten sind, ein anderer Teil zum Niveau $^3F_3$ und $^3F_2$ und nur eine einzige zum Niveau $s\,^3\bar{D}_2$; dagegen kommen die Linien mittlerer Intensität hauptsächlich aus den $\bar{D}$-Niveaus. Hinsichtlich der Linien schwacher Intensität gilt das Gleiche wie für diejenigen mittlerer Intensität.

Tabelle VII.

Terme	Starke Linien (s)			Mittelstarke Linien (m)		
	Δr	Δl	Δj	Δr	Δl	Δj
$^3F_4$	0	0	0	0	0	0
„	0	0	+1			
„	0	−1	−1			
„	0	0	0			
$^3F_3$	0	−1	−1	+2	+1	+1
„				0	+1	+1
„				0	0	0
$^3F_2$	0	−1	−1	0	+1	+1
„	0	0	0			
$s\,^3\bar{D}_3$				0	−1	−1
„				0	0	0
„				0	−1	0
„				0	0	0
$s\,^3D_2$	0	−1	−1	0	0	0
„				+2	0	0
„				0	−1	−1
„				0	−1	0
$s\,^1D_2$				0	0	0

Die Tatsachen berechtigen uns festzustellen, daß die Beziehung zwischen der Zahl der Atome des Zustandes $(3d)^9(4s)$ bei der absoluten Temperatur von 2500°, bei der wir arbeiteten, und der Zahl der Atome im natürlichen Zustande $(3d)^8(4s)^2$ geringer ist, als sich auf Grund der Gleichung (1) errechnen läßt.

Um eine genauere Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten zu erzielen, ist es notwendig, den Ausdruck für $\frac{N'}{N}$ abzuändern, wobei die Energie zu berücksichtigen ist, die notwendig ist, um von einer Konfiguration zur anderen zu gelangen. Wir erhalten daher:

$$\frac{N'}{N} = e^{-\frac{E+\Delta E}{RT}}, \qquad (2)$$

wobei ΔE diejenige Energie ist, die notwendig ist, um von der normalen Konfiguration zu der energetisch nächstliegenden zu gelangen, das heißt, es ist:

$$(3d)^8\,(4s)^2 \rightarrow (3d)^9\,(4s) = \Delta E\,. \qquad (3)$$

Bleibt noch, den Wert von ΔE zu bestimmen; wenn wir annehmen, daß er gleich der Differenz $^3F_4 - s\,^1\bar{D}_2$, in Volts ausgedrückt, ist, so erhalten wir $\Delta E = 0{,}421$ Volts. In Übereinstimmung mit der Gleichung (2) wäre die Zahl der Atome in den verschiedenen Niveaus D die folgende:

Digitized by Google

Tabelle VIII.

Terme	$E+\Delta E$	$N'/N = e^{-\frac{E+\Delta E}{2500R}}$
$s\,^3\bar{D}_3$	0,446	1/8,0
$s\,^3\bar{D}_2$	0,530	1/11,7
$s\,^3\bar{D}_1$	0,632	1/19,0
$s\,^1\bar{D}_2$	0,842	1/50,0

was eine bessere Übereinstimmung mit den experimentell gewonnenen Resultaten erkennen läßt.

Meggers und Walters (14) sagen, daß die Niveaus $^3\bar{D}$ bei der Produktion der Absorptionslinien größere Bedeutung haben. Diese Autoren haben vermittels der Methode des Unter-Wasser-Funkens 60 Linien mit $\Sigma i = 1160$ für die Niveaus ^3F und 77 Linien mit $\Sigma i = 2410$ für die Niveaus $^3\bar{D}$ gefunden*). Diese Beobachtung stimmt mit der unsrigen überein, wenigstens insoweit, als die Zahl der Linien übereinstimmt. Die Resultate gehen aber auseinander hinsichtlich der einzelnen Intensitäten dieser Linien. Wir nehmen an, daß unsere Resultate, dank der verwendeten Methode, die genaueren sind, und daß die Niveaus ^3F offenbar eine Begünstigung bei der Produktion der starken Absorptionslinien erfahren.

5. Schlußfolgerungen.

1. Wir haben das Absorptionsspektrum des Nickeldampfes bei der Temperatur von 2500° (absolut) untersucht. Unsere Resultate stimmen mit denen anderer Autoren überein (Mc. Lennan und Mc. Lay, Angerer und Joos und Majumdar), und sind in gewissen Regionen vollständiger.

2. Wir haben einige Terme des Bogenspektrums des Nickels klassifiziert, wofür Bechert und Sommer nur die Zahl j bestimmt hatten. Mit Hilfe dieser Termen haben wir fünf neue Multipletten bestimmt.

3. Die Anwendung der Gleichung (1) auf den Fall des Nickels führt uns dazu, festzustellen, daß für diejenigen Atome (wie Nickel), deren tiefe Niveaus nicht nur in zwei verschiedenen Konfigurationen entstehen, sondern bei denen auch die Werte der Termen beider Konfigurationen ineinander übergreifen, die Notwendigkeit besteht, die erwähnte Gleichung durch folgende zu ersetzen, wobei ΔE diejenige Energie ist, die notwendig ist, um von einer zur anderen Konfiguration überzugehen. Die neue Gleichung lautet:

$$\frac{N'}{N} = e^{-\frac{E+\Delta E}{RT}}.$$

*) Σi bedeutet Summe der Intensitäten der betrachteten Linien.

Literaturangaben.

1) R. G. Loyarte und T. Williams, Contribuciones al Estudio de las Ciencias. Serie matemático fisica **4**, S. 481, 1928 und Physik. Zeitschr. **30**, S. 68, 1929.
2) E. Angerer und G. Joos, Ann. der Phys. **74**, S. 743, 1924.
3) J. C. Mc Lennan und A. B. Mc Lay, Proc. Royal Soc. (Canada) **19** (Abt. 3) S. 109, 1925.
4) K. Majumdar, Zeitschr. f. Phys. **89**, S. 563, 1926.
5) A. E. Narayan und K. R. Rao, Proc. Phys. Soc. London, **38**, S. 354, 1925—26.
6) Majumdar, siehe 4.
7) W. F. Meggers und F. M. Walters jr., Scient. Papers, B. of Standards, **22**, S. 221, 1927.
8) K. Bechert und L. A. Sommer, Ann. d. Phys. **77**, S. 351, 1925.
9) K. Bechert, Ann. d. Phys. **77**, S. 537, 1925.
10) F. M. Walters, Journ. Washington Academy **15**, S. 88, 1925.
11) H. N. Russell, Astrophys. Journ. **66**, S. 193, 1927.
12) S. Piña de Rubies, Tables Annuelles **5**, erster Teil, S. 418.
13) S. Hamm, Tables Annuelles **4**, erster Teil, S. 409.
14) Meggers und Walters, siehe 7, S. 221.

La Plata, Instituto de Fisica de la Universidad, Juli 1929.

(Eingegangen 19. Aug. 1929.)

Eine Vektordarstellung der photometrischen Größen.

Von M. M. Gurevič.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Lichtstärke und die Helligkeit als vektorielle Größen aufzufassen sind. Der Lichtstrom ist als Strom eines besonderen Lichtvektors zu betrachten. Die Grundbeziehungen zwischen den vektoriell ausgedrückten photometrischen Größen werden aufgestellt.

§ 1. Einführung.

Gegenwärtig ist es im allgemeinen Brauch, alle photometrischen Größen, trotz ihrer deutlich ausgeprägten vektoriellen Eigenschaften, als skalare Größen anzusehen. Im Verlauf der letzten Jahrzehnte hat man diesem Umstand schon Aufmerksamkeit gewidmet. Zuerst war die Möglichkeit der vektoriellen Beschreibung von photometrischen Beziehungen für den Fall der ausstrahlenden Flächen von gleichmäßiger Helligkeit[1]), als ein mathematisch interessanter Fall,

1) R. Herman, M. A. Geometrical Optics, Cambridge, 1900, p. 212. — E. P. Hyde, Bureau of Stand., Bull. I, Vol. 3, 1907, p. 81. — V. A. Fock, Verh. des Optischen Instituts in Leningrad. Vol. III, No. 28, 1924. — Z. Yamanouti, Res. of the Electrot. Lab. Min. of Com., Tokyo, 1924.

Digitized by Google

notiert, dann aber auch allgemeiner — für die Oberflächen von ungleichmäßiger Helligkeit[1]).

Der allgemeine Fall des willkürlichen Ausstrahlers ist in der Arbeit von A. Gerschun und des Verfassers „Das Lichtfeld" behandelt (mit Hilfe der Vektoranalysis)[2]).

§ 2. Leuchtender Punkt.

Zur Untersuchung der photometrischen Größen übergehend, wollen wir vom einfachen Falle des leuchtenden Punktes anfangen.

Die Grundgröße für den leuchtenden Punkt ist die Lichtstärke. Die Lichtstärke charakterisiert

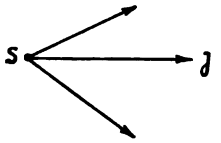


Fig. 1.

die Ausstrahlung des Punktes in der gegebenen Richtung und kann sich je nach der letzteren verändern. Insofern die Lichtstärke eine Größe, die mit einer bestimmten Richtung verbunden ist, haben wir alle Gründe, sie als einen Vektor zu betrachten. Den Vektor der Lichtstärke wollen wir durch den Buchstaben $\mathfrak{J}$ bezeichnen (Fig. 1).

Die Kurven der Lichtverteilung, die man schon längst bei der Charakteristik der Lichtquellen anwendet, sind nichts anderes als eine graphische Darstellung des Vektorfeldes der Lichtstärke.

Es sei bemerkt, daß der Begriff der Lichtstärke nur für die Punktquelle einen Sinn hat, und bei dem Übergang zur Betrachtung der Flächenausstrahlung ganz unbestimmt wird.

Setzen wir in der Entfernung r vom leuchtenden Punkte S (Fig. 2) das Flächenelement ds mit

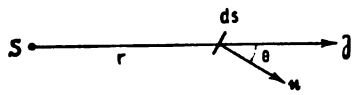


Fig. 2.

der Normale $\mathfrak{n}$. Sei der Winkel zwischen dem Vektor der Lichtstärke $\mathfrak{J}$ und der Normale $\mathfrak{n}$ durch Θ bezeichnet.

Dann ist die Beleuchtung E auf dem Flächenelemente ds

$$E = \frac{\mathfrak{J}}{r^2}\cos\Theta. \qquad (1)$$

Wir führen einen neuen Vektor

$$\mathfrak{E} = \frac{\mathfrak{J}}{r^2} \qquad (2)$$

ein, dessen Richtung mit derjenigen des Vektors $\mathfrak{J}$ zusammenfällt, und der Betrag des Vektors $\mathfrak{n}$ sei gleich eins.

Dann kann der Ausdruck (1) folgenderweise dargestellt werden

$$E = (\mathfrak{E}, \mathfrak{n}). \qquad (3)$$

Auf diese Weise kann die Beleuchtungsstärke — eine reine Skalargröße — ganz einfach mit Hilfe der Vektoren ausgedrückt werden als das skalare Produkt des Vektors $\mathfrak{E} = \frac{\mathfrak{J}}{r^2}$ (welchen wir „Lichtvektor" nennen werden) mit dem Einheitsvektor der Normale zum beleuchteten Flächenelement.

Wir können den Raum um den leuchtenden Punkt als das Feld des Lichtvektors („das Lichtfeld") auffassen, das einen radialen Charakter hat, und dessen Stärke umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung ist.

Betrachten wir jetzt den Lichtstrom $d\Phi$, welcher von der Lichtquelle S auf die Fläche ds fällt.

Bekanntlich ist der Lichtstrom das Produkt der Beleuchtungsstärke mit dem Flächeninhalt. Folglich ist der gesuchte Strom $d\Phi$ gleich:

$$d\Phi = E\,ds = (\mathfrak{E}, \mathfrak{n})\,ds.$$

Führen wir den Vektor des Flächenelementes $d\mathfrak{s}$, der seinem Betrage nach dem Flächeninhalt des Elementes ds gleich und längs der Normale $\mathfrak{n}$ gerichtet ist, ein, so kann die vorhergehende Beziehung auf folgende Art dargestellt werden:

$$d\Phi = (\mathfrak{E}, d\mathfrak{s}). \qquad (4)$$

Der Lichtstrom Φ, welcher auf die endliche Oberfläche s fällt, wird durch das Integral, das über der Oberfläche s verbreitet ist, ausgedrückt

$$\Phi = \int_s (\mathfrak{E}, d\mathfrak{s}), \qquad (5)$$

wo

$$\mathfrak{E} = \frac{\mathfrak{J}}{r^2}.$$

Die Beziehung (5) zeigt, daß der Lichtstrom des leuchtenden Punktes der Strom des Lichtvektors $\mathfrak{E}$ ist.

§ 3. Beliebiger Strahler.

Gehen wir zur Lichtquelle von willkürlicher Größe über, so können wir immer ihre Oberfläche in eine große Anzahl von Elementen dS auf solche Art teilen, daß jedes Element als ein Punkt betrachtet werden kann. Wollen wir eines von

1) A. Gerschun, Verh. des Optischen Instituts in Leningrad, Vol. IV, No. 38, 1928.

2) A. Gerschun und M. Gurevič, Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. Phys. Abt., B. 60, No. 4, S. 355.

Digitized by Google

diesen Elementen dS betrachten. Die Lichtstärke eines jeden von ihnen wird in einer gewissen Richtung von seiner Helligkeit in dieser Richtung abhängen.

Da die Helligkeit des Flächenelements mit einer bestimmten Richtung verbunden ist, so müssen wir einen neuen Vektor — den Vektor der Helligkeit — einführen. Bezeichnen wir durch den Buchstaben $\mathfrak{B}$ den Vektor der Helligkeit des Elementes dS in der Richtung zum Punkte P

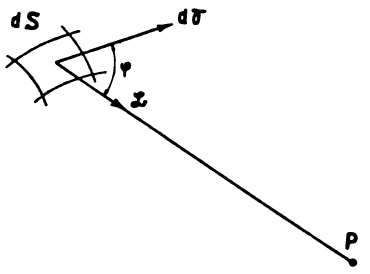


Fig. 3.

(Fig. 3) in welchem wir die Lichtstärke der ganzen Fläche bestimmen wollen.

Der Winkel zwischen der Richtung $\mathfrak{B}$ und der Richtung der Normale zu dS sei φ. Dann wird die Lichtstärke $d\mathfrak{J}$ vom Elemente dS im Punkte P sein

$$d\mathfrak{J} = \mathfrak{B}\, dS \cos\varphi ,$$

oder, führen wir den Vektor $d\mathfrak{S}$ des Flächenelementes ein, dessen Betrag dem Flächeninhalt dS gleich ist und welcher längs der Normale zu dS gerichtet ist, so haben wir

$$d\mathfrak{J} = (\mathfrak{B}, d\mathfrak{S})\, \mathfrak{r}_0 \qquad (6)$$

wo $\mathfrak{r}_0$ — der Einheitsvektor der Richtung von dS zum Punkte P ist.

Die Lichtstärke $\mathfrak{J}$ der ganzen Lichtquelle, deren Flächeninhalt S ist, kann als vektorielles Integral bestimmt werden:

$$\mathfrak{J} = \int_S (\mathfrak{B}, d\mathfrak{S})\, \mathfrak{r}_0 .$$

In großer Entfernung von der Lichtquelle werden alle $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{r}_0$ einander parallel sein, und bringen wir den in diesem Falle konstanten Vektor $\mathfrak{r}_0$ vor das Integralzeichen, so erhalten wir

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{r}_0 \int_S (\mathfrak{B}, d\mathfrak{S}),$$

wo die Integralgröße (skalare) mit der gewöhnlichen (auch skalaren) Größe der Lichtstärke zusammenfällt, da sie eine algebraische Summe der Projektionen von Flächenelementen, aus deren jedes mit seiner Helligkeit multipliziert ist, darstellt.

Auf diese Weise gibt uns die Einführung des Vektors der Lichtstärke die Möglichkeit, diesen Begriff auf den Fall einer willkürlichen Lichtquelle auszudehnen. Hieraus folgt, daß die Lichtstärke einer Quelle von endlicher Größe eine Funktion der Entfernung von der Quelle ist[1]).

Zur Untersuchung der Beleuchtungsstärke und des Lichtvektors von einer beliebigen Quelle

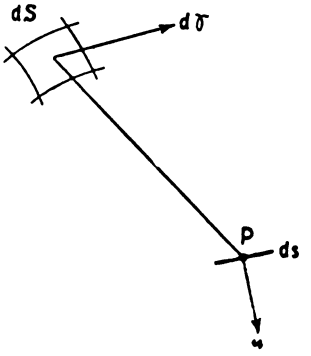


Fig. 4.

übergehend, wollen wir zum Flächenelemente dS des ausstrahlenden Körpers zurückkehren.

Lassen wir alle früheren Bezeichnungen bestehen und betrachten wir das Flächenelement ds (Fig. 4) im Punkte P.

Die elementare Beleuchtungsstärke dE auf der Fläche ds durch das Element dS, ist laut (3), (2) und (6)

$$dE = (d\mathfrak{E}, \mathfrak{n}) = \left(\frac{dJ}{r^2}, \mathfrak{n}\right) = \left(\frac{(\mathfrak{B}\cdot d\mathfrak{S})\,\mathfrak{r}_0}{r^2}, \mathfrak{n}\right). \qquad (7)$$

Die volle Beleuchtungsstärke E ergibt sich durch das Summieren aller solcher elementaren Beleuchtungsstärken von allen Elementen dS

$$E = \int_S (d\mathfrak{E}, \mathfrak{n})$$

oder, bringen wir den konstanten Multiplikator $\mathfrak{n}$ vor das Integralzeichen, so haben wir

$$E = \left(\mathfrak{n}, \int_S d\mathfrak{E}\right) = (\mathfrak{n}, \mathfrak{E}), \qquad (8)$$

wo

$$\mathfrak{E} = \int_S d\mathfrak{E} = \int_S \frac{(\mathfrak{B}, d\mathfrak{S})}{r^2}\, \mathfrak{r}_0 . \qquad (9)$$

Die Beziehung (8) zeigt, daß die Beleuchtungsstärke E als das skalare Produkt des Einheitsvektors der Normale $\mathfrak{n}$ mit einem gewissen Vektor $\mathfrak{E}$ dargestellt werden kann. Dieser Vektor $\mathfrak{E}$ wird durch das Summieren der elementaren Lichtvektoren $d\mathfrak{E}$, von jedem Flächenelemente der Quelle erhalten und stellt den Lichtvektor von der ganzen Fläche S dar.

1) E. P. Hyde, Bureau of Standards, Bull. I, Vol. 3, 1907, p. 81.

Digitized by Google

Da die Lichtquelle einen bestimmten Lichtvektor $\mathfrak{E}$ in jedem Punkte des umgebenden Raumes bildet, so kann man vom Felde des Lichtvektors, oder vom „Lichtfelde" sprechen[1]).

Es sei bemerkt, daß die Formel (8) die Möglichkeit der Verbreitung des Integrals über die Oberfläche S voraussetzt, oder, mit anderen Worten, daß das Licht von allen Elementen dS auf die Fläche ds gelangen kann

In dem Falle, wenn die Ebene des Elementes ds die Oberfläche S durchschneidet (Fig. 5),

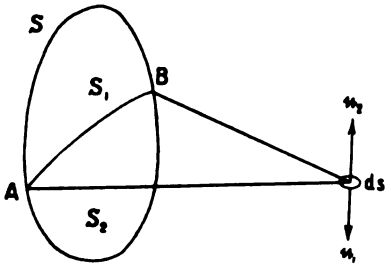


Fig. 5.

kann ein Teil der Elemente dS (der unter der Ebene $ABds$ liegt) das Licht auf die obere Seite der Fläche ds nicht senden, und dieser Umstand muß bei der Bestimmung der Beleuchtungsstärke in Betracht gezogen werden. In diesem Falle wird die Linie AB die Oberfläche S in zwei Teile S_1 und S_2 teilen, und es ist ganz natürlich, auch den Lichtvektor entsprechend in zwei Komponente zu zerlegen:

$$\mathfrak{E}_1 = \int_{S_1} d\mathfrak{E} \qquad (10)$$

und

$$\mathfrak{E}_2 = \int_{S_2} d\mathfrak{E}. \qquad (11)$$

Es ist klar, daß

$$\mathfrak{E}_1 + \mathfrak{E}_2 = \mathfrak{E}. \qquad (12)$$

Führen wir zwei Normalen zum Elemente ds $\mathfrak{n}_1$ und $\mathfrak{n}_2$ ein (Fig. 5), so haben wir die folgenden Ausdrücke für die Beleuchtungsstärken zweier Seiten des Elementes ds

$$E_1 = (\mathfrak{E}_1, \mathfrak{n}_1) \qquad (13)$$

und

$$E_2 = (\mathfrak{E}_2, \mathfrak{n}_2) = -(\mathfrak{E}_2, \mathfrak{n}_1), \qquad (14)$$

weil $\mathfrak{n}_2 = -\mathfrak{n}_1$.

1) Oft wird vom „Lichtzentrum" der Lichtquelle gesprochen. Da das Lichtfeld im allgemeinen Falle nicht homozentrisch ist (außer dem Falle des leuchtenden Punktes), so sehen wir gleich, daß tatsächlich solch ein Punkt nicht vorhanden ist, oder wenns beliebt, es eine unendliche Menge solcher gibt, das heißt — für jeden Punkt des Lichtfeldes sein eigenes Zentrum, das auf der Fortsetzung des Lichtvektors liegt.

Subtrahieren wir (14) von (13), so erhalten wir

$$E_1 - E_2 = (\{\mathfrak{E}_1 + \mathfrak{E}_2\}, \mathfrak{n}_1) = (\mathfrak{E}, \mathfrak{n}_1). \qquad (15)$$

Der Ausdruck (15) zeigt: fällt das Licht auf beide Seiten des Elementes ds, so gibt uns das Skalarprodukt des Einheitsvektors der Normale mit dem Lichtvektor die Differenz der Beleuchtungsstärken beider Seiten des Elementes ds.

Um zu zeigen, daß auch im allgemeinen Falle der willkürlichen Quelle der Lichtstrom der Strom eines Vektors ist, wollen wir wieder so wie im Falle des leuchtenden Punktes verfahren. Der Lichtstrom ist das Produkt der Beleuchtungsstärke mit dem Flächeninhalt. Demnach wird der Lichtstrom $d\Phi$, der aus einer beliebigen Quelle auf das Element ds fällt, so ausgedrückt werden

$$d\Phi = E\,ds = (\mathfrak{E}, \mathfrak{n})\,ds,$$

oder, führen wir wieder den Vektor $d\mathfrak{s}$ ein, der seinem Betrage nach dem Flächeninhalt des Elementes ds gleicht und längs der Normale $\mathfrak{n}$ zum ds gerichtet ist, so erhalten wir

$$d\Phi = (\mathfrak{E}, d\mathfrak{s}).$$

Der Strom Φ, der auf die endliche Oberfläche s fällt, wird durch das Integral

$$\Phi = \int_s (\mathfrak{E}, d\mathfrak{s}) \qquad (16)$$

ausgedrückt, wo $\mathfrak{E}$ — der Lichtvektor — seinerseits das Integral

$$\mathfrak{E} = \int_S \frac{(\mathfrak{B}, d\mathfrak{S})}{r^2}\,\mathfrak{r}_0 \qquad (9)$$

ist.

Der Ausdruck (16) erlaubt für den allgemeinen Fall folgendes auszusagen[1]):

Der Lichtstrom ist der Strom des Lichtvektors.

Fällt das Licht auf die Oberfläche s von beiden Seiten, so gibt uns das Integral (16) die Differenz der Ströme, welche von zwei Seiten auf s fallen, weil in diesem Falle die Größe $(\mathfrak{E}, \mathfrak{n})$ nicht die Beleuchtungsstärke des Elementes ds, sondern die Differenz der Beleuchtungsstärken seiner Seiten gibt.

§ 4. Das Lichtfeld.

Gehen wir jetzt zur Untersuchung des allgemeinen Falles des Lichtfeldes, unabhängig von der Quelle, über und halten wir uns etwas ausführlicher bei seinen Eigenschaften auf.

Wir denken uns das Flächenelement ds im Lichtfelde.

Das Licht fällt darauf von beiden Seiten, wobei die Differenz der Beleuchtungsstärken

1) Zum ersten Male war dieser Satz von A. Gerschun ausgesprochen.

Digitized by Google

einer Seite, laut (15) ein skalares Produkts $(\mathfrak{E}, \mathfrak{n})$ ist.

Ändern wir die Richtung des Elementes ds und, folglich, auch die der Normale $\mathfrak{n}$, so erhalten wir zwei Grenzfälle:

1. Die Normale $\mathfrak{n}$ fällt ihrer Richtung nach mit dem Vektor $\mathfrak{E}$ zusammen. Der zwischen ihnen eingeschlossene Winkel ist gleich Null und das Skalarprodukt $(\mathfrak{E}, \mathfrak{n})$, wie auch die Differenz der Beleuchtungsstärken erreichen ihr Maximum.

Ist dabei eine der Beleuchtungsstärken gleich Null, so wird die Beleuchtungsstärke der anderen Seite der Größe $(\mathfrak{E}, \mathfrak{n})$ gleichen.

2. Die Normale $\mathfrak{n}$ liegt zum Vektor $\mathfrak{E}$ senkrecht. In diesem Falle ist das Skalarprodukt gleich Null und beide Seiten haben gleiche Beleuchtungsstärken. Dabei liegt der Vektor $\mathfrak{E}$ in der Ebene des Elementes ds und wählen wir ihn zur Rotationsachse, so wird in jeder beliebigen Lage die Gleichheit der Beleuchtungsstärken beider Seiten des Elementes ds unverändert bleiben.

Wir führen den Begriff der Lichtlinie ein, von solcher Beschaffenheit, daß in jedem ihrer Punkte die Richtung der Tangente mit derjenigen des Lichtvektors zusammenfällt.

Wir denken uns das Flächenelement ds_1, ziehen durch jeden Punkt seiner Grenze eine Lichtlinie (Fig. 6). Diese Linien, willkürlich weit

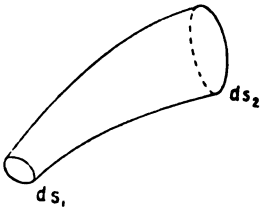


Fig. 6.

fortgesetzt, bilden die Mantelfläche einer Röhre, die wir „Lichtröhre" nennen werden.

Wir schließen die Lichtröhre an einer bestimmten Stelle mit dem Elemente ds_2 ab und betrachten ihr Volumen v, das zwischen den Elementen ds_1 und ds_2 eingeschlossen ist. Es sei $\mathfrak{E}_1$ — der Lichtvektor auf dem Elemente ds_1 und $\mathfrak{E}_2$ — der Lichtvektor auf dem Elemente ds_2. Da die Beleuchtungsstärke eines jeden Elementes der Röhrenmantelfläche von beiden Seiten gleich ist, so ist der Lichtstrom, der durch die Mantelfläche in das Volumen v eindringt, dem durch sie aus dem Volumen v ausströmenden Lichtstrome gleich.

Gibt es im Volumen v keine Quellen des Lichtstromes (weder positive noch negative), so fordert das Gesetz der Erhaltung der Energie bei Vorhandensein eines stationären Lichtfeldes, daß der in das Volumen v durch das Element ds_1 eindringende Strom und der aus demselben durch das Element ds_2 herausströmende einander gleich sind. Oder, daß

$$(\mathfrak{E}_1, d\mathfrak{s}_1) = -(\mathfrak{E}_2, d\mathfrak{s}_2)$$

wo $d\mathfrak{s}_1$ und $d\mathfrak{s}_2$, den Elementen ds_1 und ds_2 entsprechende Vektoren sind.

Je breiter die Lichtlinien auseinander gehen, desto kleiner wird die Größe des Lichtvektors. Im allgemeinen Falle des Lichtfeldes erfordert das Gesetz der Erhaltung der Energie

$$\operatorname{div} \mathfrak{E} = O$$

für alle Punkte des Feldes, wo keine Lichtquellen vorhanden sind. Es kann rein mathematisch gezeigt werden, daß der durch den Ausdruck (9) eingeführte Vektor $\mathfrak{E}$ tatsächlich dieser Forderung genügt[1]).

§ 5. Schluß.

Die oben dargelegte Theorie des Lichtfeldes gibt uns die Möglichkeit, eine Reihe praktisch nützlicher Folgen auszuführen.

Im speziellen Falle der Flächen von gleichmäßiger Helligkeit gibt die allgemeine Theorie die Möglichkeit, sehr einfach die durch sie hervorgerufene Beleuchtungsstärke zu berechnen, besonders in den Fällen, wo die Fläche die Form eines Vieleckes hat. Dieser Fall ist besonders wichtig bei der Berechnung der Tagesbeleuchtung durch Fenster[2]) beliebiger Form.

Da wir die Ausstrahlungsart der Fläche in keiner Weise spezifiziert haben, so können wir außerdem alle Folgen der Theorie auf das Lichtfeld in einem beliebigen Raume, mit beliebigen Leuchten und beliebig reflektierenden Wänden und Decken übertragen.

Auf Grund der dargelegten Eigenschaften des Lichtfeldes ist es nicht schwer, einen kleinen und einfachen Apparat für die Bestimmung des Betrags und der Richtung des Lichtvektors in einem beliebigen Punkte zu konstruieren. (Der Apparat wird angefertigt.)

Die Untersuchung des Lichtfeldes in verschiedenen Räumen und besonders mit Hilfe von Modellen, kann ein sehr reiches Material für das Studium des Einflusses der verschiedenen Faktoren auf die Verteilung des Lichtes bieten.

Zum Schluß halte ich es für meine angenehme Pflicht, Herrn Professor S. O. Maisel und Herrn A. A. Gerschun meinen innigsten Dank für eine Reihe wertvoller Anweisungen auszudrücken.

Leningrad, Photometrisches Laboratorium des Optischen Staats-Instituts.

1) A. Gerschun und M. Gurevič, „Das Lichtfeld" l. c.

2) Die Entwicklung dieser Methode siehe Artikel von A. Gerschun, „Die Berechnung der Tagesbeleuchtung". Verh. d. Optischen Instituts in Leningrad. Bd. V, No. 44, S. 25, 1929.

(Eingegangen 17. Juli 1929.)

Digitized by Google

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DER THEORETISCH-PHYSIKALISCHEN KONFERENZ IN CHARKOW (19.—25. MAI 1929).

Das Ukrainische Physikalisch-Technische Institut hat am 19.—26. Mai 1929 in Charkow eine Konferenz über die Fragen der neuen Einsteinschen Feldtheorie und der Quantenmechanik veranstaltet. Im folgenden wird der Inhalt der Vorträge kurz wiedergegeben, und zwar zunächst die Vorträge der Herren V. Fréedericksz, A. Isakson, J. Grommer, H. Mandel, Ig. Tamm, M. Leontowitsch, V. Fock, D. Iwanenko, V. Ambarzumian und L. Landau, die den ersten Teil dieses Berichtes bilden. Der zweite Teil, der in einer weiteren Nummer dieser Zeitschrift erscheinen wird, enthält die Vorträge der Herren J. Frenkel, W. Heitler, G. Gamow und P. Jordan.

D. Iwanenko. V. Fock.

Erster Teil.

V. Fréedericksz und A. Isakson (Leningrad), Einige Bemerkungen über die Feldgeometrie.

In diesem einleitenden Vortrag haben wir zunächst einen kurzen Überblick über einige die Geometrie bestimmenden Größen gegeben, die in physikalischen Anwendungen von Wichtigkeit sind. Zu diesen Größen gehören bekanntlich der fundamentale metrische Tensor und die Koeffizienten der parallelen Übertragung.

Weiter führten wir eine Klassifikation der Geometrien an. Das Schema dieser Klassifikation bei der einschränkenden Voraussetzung, daß die ko- und kontravarianten Koeffizienten der parallelen Übertragung einander gleich sind, hat die folgende Gestalt:

A. Klassifikation in bezug auf Übertragungen.

I. Klassifikation nach der Symmetrie der Übertragungen.

1. Die nicht symmetrische Übertragung
$$\Gamma^l_{ik} - \Gamma^l_{ki} \neq 0.$$
2. Die symmetrische Übertragung
$$\Gamma^l_{ik} - \Gamma^l_{ki} = 0.$$

II. Klassifikation nach der Änderung der metrischen Größen bei der Übertragung.

1. Die allgemeine Übertragung,
2. Konforme, oder winkeltreue Übertragung,
3. Metrische, oder maßtreue Übertragung.

B. Klassifikation nach der Krümmung.

I. Zyklische Räume.

Der Riemannsche Krümmungstensor ist nicht gleich Null.

II. Azyklische Räume.

Der Riemannsche Krümmungstensor ist gleich Null.

Die Stelle der Geometrie von Eddington in diesem Schema ist durch die Eigenschaften

(A, I, 2), (A, II, 1), (B, I)

charakterisiert.

Die Stelle der Weylschen Geometrie ist durch die Eigenschaften:

(A, I, 2), (A, II, 2), (B, I),

die der Riemannschen durch die Eigenschaften

(A, I, 2), (A, II, 3), (B, I),

die der Pseudoeuklidschen durch die Eigenschaften

(A, I, 2), (A, II, 3), (B, II),

und die der letzten Einsteinschen durch die Eigenschaften

(A, I, 1), (A, II, 3), (B, II)

charakterisiert[1]).

Da die vorstehende Konferenz manche Fragen der neuen Einsteinschen Theorie in bezug auf die neue Quantenmechanik besprechen mußte, so haben wir auf die Frage hingewiesen, ob eine einheitliche Feldtheorie wie diejenige von Einstein prinzipiell zu quantenmechanischen Begriffen direkt eine Beziehung haben kann.

Diese Frage scheint dadurch begründet zu sein, daß die Quantenmechanik im Gegensatz zur Relativitätstheorie in mancher Hinsicht mikrophysikalischen Charakter hat.

J. Grommer (Minsk), Eine kleine Bemerkung zur neuen Einsteinschen Feldtheorie.

In der neuen einheitlichen Feldtheorie Einsteins sind die Größen, welche die Raumstruktur charakterisieren, also die Komponenten ${}^i h_a$ des i^{ten} Beines der orthogonalen Kongruenz, in größerer Anzahl, als die Feldgrößen, vorhanden.

1) Siehe Reichenbacher, Zeitschr. f. Phys. **53**, 683, 1929 und I. A. Schouten, Der Ricci-Kalkül S. 75.

Digitized by Google

Wenn man ein Variationsprinzip nach den Raum-Größen ${}^{i}h_{\alpha}$ aufstellt, so wird die Anzahl der Gleichungen, welche aus den Variationen nach den ${}^{i}h_{\alpha}$ abgeleitet sind, größer als die Anzahl der Feldgrößen sein. Dies entspricht Einsteins Bestreben, ein überbestimmtes System von partiellen Differentialgleichungen zu bekommen. Bei einem solchen überbestimmten System kann man erwarten, daß ihre Verträglichkeit gewisse Beziehungen zwischen den universellen Konstanten, evtl. auch eine Gebundenheit der Konstanten und ihrer intermediären Integrale an diskrete Werte, liefern wird.

Ein Bewegungsgesetz hat Einstein noch nicht aufgestellt. Würde man das Bewegungsgesetz der Elementarteilchen aus den überbestimmten Feldgleichungen ableiten können, so kann man sich denken, daß dieses Bewegungsgesetz nur diskrete Bahnen, im Sinne der Quantentheorie, gestatten wird.

Nun noch eine kleine Bemerkung.

In dieser Theorie Einsteins gibt es zwei Arten von Parallelverschiebungen eines Vektors: erstens — mit den nicht symmetrischen Δ^{l}_{ik}, zweitens — mit den symmetrischen Riemannschen Γ^{l}_{ik}. Es ist $\Gamma^{l}_{ik} - \Delta^{l}_{ik}$ ein Tensor.

Setzen wir:

$$\Gamma^{l}_{ik} - \Delta^{l}_{ik} = P^{l}_{ik} = \zeta^{l}_{ik} + \lambda^{l}_{ik}, \qquad (1)$$

wobei ζ, λ den symmetrischen bzw. den antisymmetrischen Teil von P bedeuten, (in den unteren Indizes).

Einstein benutzt nur den antisymmetrischen Teil λ^{l}_{ik}. Diese Bevorzugung des antisymmetrischen Teiles ist dadurch angezeigt, daß man die Verjüngung dieses Tensors als elektromagnetisches Vektor-Potential braucht, während die Verjüngung von P^{l}_{ik} also $P^{m}_{im} \equiv 0$ ist. Deshalb bevorzugt Einstein die λ^{l}_{ik} und deutet λ^{m}_{im} als elektromagnetisches Vektor-Potential. Für die Bildung von Invarianten genügen schon die λ^{l}_{ik} und die g_{ik}. Es lassen sich auch die ζ durch die λ und g_{ik} ausdrücken. Es wird:

$$\zeta^{l}_{ik} = -(\lambda_{kn,m} + \lambda_{in,m}) g^{ln} \qquad (2)$$

$$\lambda_{pq,r} = \lambda^{s}_{pq} g_{sr}. \qquad (2{,}1)$$

Dies folgt daraus, daß die beiden Parallelverschiebungen, sowohl mittels der Δ wie der Γ die Länge eines Vektors ungeändert lassen. Daraus folgt, daß sowohl die Γ wie Δ Lösungen der Gleichungen:

$$\frac{\partial g_{ik}}{\partial x_l} - C^{m}_{il} g_{km} - C^{m}_{kl} g_{im} = 0 \qquad (3)$$

sind, aufgefaßt als Gleichungen für die C als Unbekannte. Γ ist die symmetrische und Δ die nichtsymmetrische Lösung.

Diskussion.

Herr W. Heitler fragt über das Prinzip der Identifizierung der Größen $\Lambda^{\alpha}_{\beta\alpha}$ mit den Potentialen und weist auf die Notwendigkeit der Aufstellung des Bewegungsgesetzes.

Herr Ig. Tamm bemerkt, daß wir in der neuen Feldtheorie kein klassisch vernünftiges Bewegungsgesetz haben, was auf die Verwandtschaft mit der Wellenmechanik weist.

Herr J. Frenkel bevorzugt die alte Einsteinsche Theorie, die in sich geschlossen war (mittels des Bewegungsgesetzes). Hier müssen wir die Ladung als Parameter auffassen — aber es ist nicht sinngemäß bei willkürlicher Ladung eine geodätische Linie zu konstruieren.

Herr L. Landau fragt über die Vorteile, welche die neue Theorie bietet im Vergleich mit dem alten Schema von Weyl und anderen. Da anstatt des üblichen Energietensors ein anderer Ausdruck auftritt, können wir nicht hoffen, vernünftige Resultate zu bekommen.

Heinrich Mandel (Leningrad), Über den Zusammenhang zwischen der Einsteinschen Theorie des Fernparallelismus und der fünfdimensionalen Feldtheorie.

I. Für die Theorie des Fernparallelismus sind folgende zwei Hypothesen charakteristisch:

1. Die in Betracht kommende Geometrie, der Raum-Zeit-Mannigfaltigkeit zugeschrieben, wird durch das Übertragungsgesetz

$$dx^{\nu} \underset{\nu}{\triangle} A^{i} = d A^{i} + \underset{\mu\nu}{\triangle}{}^{i}_{\cdot} A^{\mu} dx^{\nu} \qquad (1)$$

bestimmt, wobei die Koeffizienten $\underset{\varrho}{\triangle}{}^{i}_{kl}$ sich durch ein Vierbeinfeld (Orthogonalnetz von vier Kongruenzen) folgendermaßen ausdrücken lassen[1]):

$$\underset{\varrho}{\triangle}{}^{i}_{kl} = \underset{\varrho}{X^{i}} \delta_{k} \underset{\varrho}{X_{l}}. \qquad (2)$$

2. Der Riemannsche Tensor dieser (nicht Riemannschen) Geometrie verschwindet.

Die Koeffizienten $\underset{\varrho}{\triangle}{}^{i}_{kl}$ können nach (2) durch die Tensoren $g_{ik} = \underset{\varrho}{X_{i}} \underset{\varrho}{X_{k}}$ und $\underset{\varrho}{\triangle}{}^{i}_{[kl]} = \underset{\varrho}{A^{i}_{kl}}$ ansgedrückt werden

$$\underset{\varrho}{\triangle}{}^{i}_{kl} = \left\{ \begin{matrix} kl \\ i \end{matrix} \right\} + S^{i}_{kl} + 2 \underset{\varrho}{A}{}^{i}_{kl}. \qquad (3)$$

1) Wir bedienen uns hier der Bezeichnungen unseren früheren Arbeiten. Vgl. insbesondere Zeitschr. f. Phys. **45**, 235, 1927.

Digitized by Google

Hier ist der vollständig antisymmetrische Tensor

$$S_{ikl} = 3A_{[ikl]}.$$

Wir führen den in seinen beiden letzten Indizes antisymmetrischen Tensor

$$F_{ikl} = S_{kil} + 2A_{ikl}.$$

Ein Vergleich der Formel (3) mit den Bewegungsgleichungen eines geladenen Körpers zeigt, daß man

$$F^i_{\mu \cdot k}\dot{x}^\mu = \frac{e}{m}\mathfrak{M}^i_{\cdot k}$$

zu setzen hat, wobei $\mathfrak{M}_{ik}$ den Tensor des elektromagnetischen Feldes darstellt. Trotz verschiedener Schwierigkeiten, die auf diesem Wege liegen, müssen wir einstehen, daß diese Deutung des elektromagnetischen Feldes uns viel richtiger erscheint, als diejenige, welche den Vektor $A^{\alpha\nu}_{\alpha}$ als Viererpotential annimmt.

II. An einer anderen Stelle zeigten wir, welche vierdimensionale geometrische Betrachtung der fünfdimensionalen (bei Hinzufügen der Zylindrizitätsbedingung) physikalisch äquivalent ist.

Nach dem Grundgedanken der fünfdimensionalen Theorie ist die Gesamtheit der ∞^4 Weltpunkte nicht als Gesamtheit der ∞^4 Punkte einer Hyperfläche im R_5, sondern als Gesamtheit der ∞^4-Linien (der Kongruenz $\overset{5}{X}{}^i$) im zylindrischen R_5 aufzufassen.

Als Raum-Zeit-Intervall ist also nicht der Abstand zweier Punkte im R_5, sondern immer nur der Abstand zwischen zwei Linien der Kongruenz $\overset{5}{X}{}^i$ anzunehmen, d. h. eine zu den Linien $\overset{5}{X}{}^i$ senkrechte Projektion des Linienelements dx^i

$$\left(\delta^i_\nu - \overset{5}{X}{}^i \overset{5}{X}_\nu\right) dx^\nu ., \quad i, \nu = 1 \ldots 5, \qquad (4)$$

woraus folgt

$$d\tau^2 = \left(\gamma_{\mu\nu} - \overset{5}{X}_\mu \overset{5}{X}_\nu\right)\left(\delta^\nu_\nu - \overset{5}{X}_\nu \overset{5}{X}_\nu\right) dx^\mu dx^\nu. \qquad (5)$$

Das Vorhandensein des elektromagnetischen Feldes: $\overset{5}{\nabla}_{[i}\overset{5}{X}_{k]} \neq 0$ sagt aus, daß in unserem R_5 keine zu $\overset{5}{X}_i$ normalen Hyperflächen existieren, welche als Koordinatenhyperflächen dienen könnten; wir können deswegen nicht $g_{ik} = \gamma_{ik} - \overset{5}{X}_i \overset{5}{X}_k$ als Fundamentaltensor solch einer Hyperfläche im R_5 auffassen, vielmehr läßt sich aber immer in jedem Punkte des R_5 das lokale Vierbein senkrecht zu $\overset{5}{X}{}^i$ richten und dann folgt:

$$g_{ik} = \sum_1^4 \overset{5}{X}_i \overset{5}{X}_k. \qquad (6)$$

Es muß also auch jedes Vektorfeld A^i im R_5 auf das Feld der lokalen Vierbeine projiziert werden.

Wir beschränken uns dabei auf Vektoren (bzw. Tensoren), die vollständig zu $\overset{5}{X}{}^i$ senkrecht gerichtet sind:

$$\left(A_\nu \overset{5}{X}{}^\nu\right) = 0. \qquad (7)$$

Nun zur Tensoranalysis. Als kovariante Ableitung des Vektorfeldes A^i in bezug auf das Vierbeinfeld $\overset{1}{X} - \overset{4}{X}$ ist dann die Projektion des Tensors

$$\nabla_k A^i$$

zu definieren, welche nach (7) in

$$\triangle_k A^i$$

übergeht.

Beim Übergang zum Z-Koordinatensystem erhält man nach einer einfachen Ausrechnung, daß danach das Übertragungsgesetz der Geometrie der Pseudoprojektion in der Form

$$dx^\nu \triangle_\nu A^i = dx^\nu \left(\delta^\mu_\nu - \overset{5}{X}{}^\mu \overset{5}{X}_\nu\right)\left(\partial_\mu A^i + \left\{\begin{matrix}\mu\lambda\\ i\end{matrix}\right\}_g A^\lambda\right) \qquad (8)$$

geschrieben werden kann, wobei

$$\left\{\begin{matrix}kl\\ i\end{matrix}\right\}_g = \frac{1}{2} g^{i\mu}\left[\partial_k g_{l\mu} + \partial_l g_{k\mu} - \partial_\mu g_{kl}\right]$$

und die Summe nach ν in (8) kann sowohl von 1 bis 5, wie auch von 1 bis 4 gerechnet werden.

Will man noch aus (8) den fünften Summand auch bei der Summation nach μ ausschalten, so setzt man z. B.

$$\partial_5 A^i = -\left\{\begin{matrix}\mu 5\\ i\end{matrix}\right\} A^\mu = \frac{e}{m}\mathfrak{M}^i_{\cdot\mu} A^\mu \qquad (9)$$

und alle Indizes in (8) laufen darum nur von 1 bis 4.

III. Wir können uns leicht überzeugen, daß das Übertragungsgesetz (3) bzw. (8) — im allgemeinen ein nichtsymmetrisches ist und nur dann symmetrisch wird, wenn es mit dem Verschwinden des der Gl. (9) entsprechenden Gliedes F_{ikl} in ein Riemannsches übergeht. Ein in kl antisymmetrischer Tensor F_{ikl} verschwindet nämlich, wenn er in il symmetrisch ist.

Aus dem Übertragungsgesetz (8) folgt, daß eine Herumführung in der $(\overset{1}{X} - \overset{4}{X})$ Pseudoprojektion

$$d_1 x^\nu \left(\delta^\mu_\nu - \overset{5}{X}{}^\mu \overset{5}{X}_\nu\right)\partial_\mu d_2 x^i - d_2 x^\nu \left(\delta^\mu_\nu - \overset{5}{X}{}^\mu \overset{5}{X}_\nu\right)\partial_\mu d_1 x^i \neq 0, \qquad (10)$$

(wobei die Indizes ν, i nur von 1 bis 4 laufen) zum selbigen Viererpunkt, d. h. zu derselben Linie $\overset{5}{X}{}^i$ zurückführt, aber nicht zu demselben Fünferpunkt auf dieser Linie. Dies entspricht dem Umstand, daß man nur für solche Vektor-

Digitized by Google

felder A^i unsymmetrische Übertragung bekommt, für welche $X^0 \hat{c}_\nu A^i \neq 0$ ist.

Es gelingt von dem hier entworfenen Standpunkte der Geometrie der Pseudoprojektion aus auch das Gravitationalgesetz in einer sehr natürlichen Weise in der bekannten Form:

$$R_{kl} = 2\mathfrak{M}_k^{\cdot\mu}\mathfrak{M}_{\mu l}$$

ableiten, wobei R_{kl} den aus g_{ik} gebildeten einmal verjüngten Riemannschen Krümmungstensor darstellt.

Ig. Tamm und M. Leontowitsch (Moskau), Über die Lösung einiger Probleme in der neuen Feldtheorie. (Eine ausführliche Darstellung ist in Zeitschrift für Physik im Druck.)

1. Es ist eine strenge statische zentralsymmetrische Lösung der Einsteinschen Feldgleichungen (in ihrer zweiten Formulierung mit Hilfe des Hamiltonschen Prinzips) gefunden, die das Feld eines ungeladenen Massenpunkts darstellt. Die Ausdrücke für $g_{\mu\nu}$ haben dabei die Schwarzschildsche Form. Die Werte von $\Phi_\nu = \Lambda^\sigma_{\nu\sigma}$ sind von Null verschieden, aber haben die Form eines Gradienten.

2. Es ist gezeigt, daß die Einsteinschen Feldgleichungen keine statische kugelsymmetrische Lösung besitzen, die dem Felde eines geladenen Massenpunktes entspricht. Dieses Ergebnis könnte man so deuten, daß es nur zylinder-symmetrische Lösungen der angegebenen Art gibt — was eine Deutung der Spineigenschaften des Elektrons wäre. Es ist aber möglich, daß dieses Ergebnis die Unbefriedigendheit der Feldgleichungen zeigt.

3. Durch eine Betrachtung des Materietensors ist gezeigt, daß die behandelten Feldgleichungen zu einem Bewegungsgesetze führen, das durch die Gleichung der gewöhnlichen („kürzesten") geodätischen Linie dargestellt wird. Es treten dabei also keine Glieder auf, die der Lorentz-Kraft entsprechen.

V. Fock und D. Iwanenko (Leningrad), Zur Quantengeometrie.

Das Ziel der folgenden Überlegungen ist die Geometrisierung der Diracschen Gleichung. Ist es möglich, eine solche Änderung der Geometrie vorzunehmen, welche speziell der Mikrophysik angepaßt wäre?

§ 1. Die Idee der Linearisierung (vorgetragen von D. Iwanenko).

Erstens brauchen wir ein Linienelement und zweitens das Gesetz der Parallelübertragung. Als Linienelement wählen wir[1]):

$$ds = \gamma_\nu dx^\nu . \qquad (1)$$

Dann erscheint die Diracsche Gleichung auf dieselbe Weise mit ds verknüpft, wie die Schrödingersche mit dem alten ds^2. (Die lateinischen Indizes beziehen sich auf das System der orthogonalen Beine, die griechischen auf die Koordinaten.)

Die Matrizen γ_ν linearisieren die $g_{\mu\nu}$ in dem Sinne, daß $g_{\mu\nu} = (\gamma_\mu\gamma_\nu)_{\text{symm}}$ ist. Wir können auch z. B. einen symmetrischen Tensor $T_{\alpha\beta}$ auf dieselbe Weise mit Hilfe eines Matrixvektors T_α linearisieren. Bezeichnen wir nämlich die Parameter der Kongruenzen, welche längs der Hauptrichtungen des Tensors $T_{\alpha\beta}$ gerichtet sind, mit $h_{k\alpha}$ und führen wir die Hauptachsentransformation des Tensors aus, so erhalten wir:

$$T_{\alpha\beta}\xi^\alpha\xi^\beta = \sum_k \varrho_k (h_{k\alpha}\xi^\alpha)^2 \qquad (2)$$

(wo ϱ_k die Hauptwerte sind) und mittels der Diracschen Matrizen γ_i^0 schreiben wir die Summe der Quadrate als Quadrat der Summe:

$$\sum_k \varrho_k (h_{k\alpha}\xi^\alpha)^2 = \left(\sum_\alpha T_\alpha \xi^\alpha\right)^2, \qquad (3)$$

wo

$$T_\alpha = \sum_k \sqrt{\varrho_k}\, h_{k\alpha}\gamma_k^0$$

gesetzt ist. Die Wurzel $\sqrt{\varrho_k}$ deuten wir quantenmechanisch als $\sqrt{m}\cdot\psi$ und erhalten

$$T_\alpha = \sum_k \sqrt{m}\, h_{k\alpha}\gamma_k^0\psi . \qquad (4)$$

Wenn wir dem in bezug auf die beiden Ausdrücke

$$h_{k\alpha}\gamma_k^0 \quad \text{und} \quad \frac{1}{mc} P_\alpha \qquad (5)$$

für die Geschwindigkeit[2]) bilinearen Charakter der Diracschen Gleichung Rechnung tragen wollen, müssen wir neben (4) auch den Ausdruck

$$T'_\alpha = \frac{1}{c\sqrt{m}} P_\alpha\psi \qquad (6)$$

betrachten. Mit Hilfe von (4) und (6) bilden wir die Invariante des Energietensors

$$T = \bar{T}^\alpha T'_\alpha = \bar{\psi}\sum \frac{1}{c} h_k^\alpha \gamma_k^{+0} P_\alpha\psi . \qquad (7)$$

Nun lassen sich bekanntlich die Diracschen

1) D. Iwanenko, C. R. de l'Acad. d. USSR **73**, 1929. V. Fock und D. Iwanenko, Zeitschr. f. Phys. **54**, 798, 1929.

2) V. Fock, Zeitschr. f. Phys. **55**, 127, 1929.

Digitized by Google

Gleichungen aus dem Variationsprinzip

$$\delta\int(T - m\bar{\psi}\alpha_5\psi)\sqrt{g}\,d\tau = 0 \qquad (8)$$

ableiten. Wir haben somit eine Deutung für das erste Glied im Integrand als Invariante des Energietensors und für das zweite Glied als Ruhdichte der Materie gewonnen.

Es sei hier auf die allgemeine Bedeutung der linearen Gebilde in der Quantenmechanik hingewiesen und nochmals die Rolle der Einführung der Kurvenkongruenzen in der Linearisierung betont. Von großem Interesse (wie das besonders von Herrn Frenkel hervorgehoben war) wäre die Einführung der Matrizen γ_ν in die Gravitationsgleichungen. Auf diese schwierige Frage wollen wir hier näher nicht eingehen und beschränken uns mit der Deutung der 4 ersten Glieder der Wellengleichung.

§ 2. Der Begriff der Parallelübertragung in der linearen Geometrie[1]) (vorgetragen von V. Fock).

Die Diracschen ψ-Funktionen transformieren sich bekanntlich bei einer Lorentztransformation nach einem bestimmten Gesetz, das von dem Transformationsgesetz für die Vektoren und Tensoren verschieden ist. Sie stellen somit ein eigenartiges geometrisches Gebilde dar — wir wollen es Halbvektor nennen —, welches neben den Vektoren und Tensoren der gewöhnlichen Tensoranalysis betrachtet werden muß. Der Begriff des Halbvektors läßt sich auch in die allgemeine Riemannsche Geometrie einführen, wenn man ein Netz von orthogonalen Kurvenkongruenzen (n-Beine) benutzt. Eine Geometrie, in der nicht ein Vektor, sondern ein Halbvektor als einfachstes Gebilde auftritt, wollen wir lineare Geometrie nennen.

Das Transformationsgesetz der ψ-Funktionen wird besonders einfach, wenn man für die Diracschen α-Matrizen die folgenden Ausdrücke wählt:

$$\alpha_1 = \sigma_1 \quad \alpha_2 = \varrho_3\sigma_2 \quad \alpha_3 = \sigma_3 \quad \alpha_4 = \varrho_2\sigma_2 . \qquad (1)$$

Wir betrachten daneben auch die Matrizen

$$\alpha_0 = 1 \quad \alpha_5 = \varrho_1\sigma_2 . \qquad (1')$$

1) Der Inhalt des Vortrages in seiner ursprünglichen Form ist in einer Notiz in den Comptes Rendus (V. Fock et D. Iwanenko, „Géometrie quantique linéaire et déplacement parallèle". C. R. 188 p. 1470, 1929) veröffentlicht. Hier wird der Vortrag in einer etwas abgeänderten Form wiedergegeben, die der Weiterentwicklung der in diesem Vortrag enthaltenen Ideen (V. Fock, Sur les équations de Dirac dans la théorie de relativité générale, C. R. **189**, p. 25, 1929; V. Fock, Geometrisierung der Diracschen Theorie des Elektrons, Zeitschr. f. Phys. **57**, 261, 1929) angepaßt ist. Der Inhalt der beiden letztgenannten Arbeiten wird hier in Form eines Nachtrags kurz wiedergegeben.

Das Gesetz lautet dann:

$$\psi' = S\psi; \quad \bar{\psi}' = \bar{\psi}S^+; \quad S = \begin{vmatrix} \alpha\beta & 00 \\ \gamma\delta & 00 \\ 00 & \bar{\alpha}\bar{\beta} \\ 00 & \bar{\gamma}\bar{\delta} \end{vmatrix}, \qquad (2)$$

wo $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ die verallgemeinerten Parameter von Cayley-Klein sind, die der Bedingung $\alpha\delta - \beta\gamma = 1$ genügen.

Die vier Größen

$$A_i = \bar{\psi}\alpha_i\psi \quad (i = 0, 1, 2, 3) \qquad (3)$$

bilden die Beinkomponenten eines Vierervektors und die beiden Größen

$$A_4 = \bar{\psi}\alpha_4\psi; \quad A_5 = \bar{\psi}\alpha_5\psi \qquad (3')$$

sind Invarianten.

Wir wollen nun die Parallelverschiebung eines Halbvektors betrachten. Für die Änderung seiner Komponenten machen wir den Ansatz:

$$\delta\psi = \sum_{l=0}^{3} e_l C_l\, ds_l\psi . \qquad (4)$$

Die e_l sind Zahlen $e_0 = 1$; $e_1 = e_2 = e_3 = -1$, die wir nach Eisenhart eingeführt haben, um die indefinite Metrik zu berücksichtigen; die ds_l sind Beinkomponenten der Verschiebung, die C_l vierreihige Matrizen.

Nun ist durch das Gesetz der Parallelübertragung eines Halbvektors dasjenige eines Vektors bereits bestimmt; aus (4) folgt nämlich

$$\delta A_i = \delta(\bar{\psi}\alpha_i\psi) = \bar{\psi}\sum_{l=0}^{3} e_l(C_l^+\alpha_i + \alpha_i C_l)\, ds_l\psi . \qquad (5)$$

Für die Änderung der Beinkomponenten eines Vektors bei einer Riemannschen Parallelübertragung gilt andererseits die Formel:

$$\delta A_i = \sum_{k=0}^{3} e_k e_l \gamma_{ikl} A_k\, ds_l \qquad (6)$$

wo γ_{ikl} die Koeffizienten von Ricci sind.

Sollen (5) und (6) übereinstimmen und A_4 und A_5 Invarianten sein, so müssen die Matrizen C_e den Bedingungen

$$\left.\begin{aligned} &C_l^+\alpha_i + \alpha_i C_l = \sum_{k=0}^{3} e_k\alpha_k\gamma_{ikl} \\ &C_l^+\alpha_4 + \alpha_4 C_l = 0; \\ &C_l^+\alpha_5 + \alpha_5 C_l = 0; \end{aligned}\right| \qquad (7)$$

genügen. Bezeichnet man mit g_l eine partikulare Lösung von (7) (die als eine lineare homogene Funktion der γ_{ikl} angenommen werden kann), so ist die allgemeine Lösung

$$C_l = g_l + i\Phi_l, \qquad (8)$$

wo Φ_l eine reelle Zahl ist (oder eine Hermiteische Matrix, die mit allen α_i kommutiert).

Digitized by Google

Dem Gesetz der Parallelübertragung kann man unmittelbar die Formel für die kovariante Ableitung D_l eines Halbvektors entnehmen:

$$D_l\psi = \frac{\hat{c}\,\psi}{\hat{c}\,s_l} - C_l\psi. \qquad (9)$$

Nehmen wir an, daß der Raum Euklidisch ist, so können wir $\gamma_{ikl} = 0$, $g_l = 0$ setzen. Setzen wir noch $\Phi_l = \frac{2\pi e}{hc}\varphi_l$, wo φ_l das Vektorpotential bezeichnet, so bekommen wir aus (9) den Ausdruck

$$D_l\psi = \left(\frac{\hat{c}}{\hat{c}\,s_l} - \frac{2\pi i e}{hc}\varphi_l\right)\psi, \qquad (10)$$

der in der Diracschen Gleichung auftritt. Wir haben somit für ihn eine geometrische Deutung gewonnen. Ferner wird dann die Formel (4)

$$\delta\psi = \frac{2\pi i e}{hc}\sum_0^3 e_l\varphi_l\,ds_l\psi. \qquad (11)$$

Im Gesetz der Parallelübertragung eines Halbvektors tritt also die Weylsche lineare Differentialform auf.

Zu beachten ist, daß in unserer Theorie die Potentiale auch im Euklidischen Raume von Null verschieden sein können, was in den früheren Theorien z. B. in der neuen Einsteinschen Feldtheorie unmöglich war. Da in der hier eingeführten kovarianten Differentiation die elektromagnetischen und gravitationellen Glieder nebeneinander auftreten, bildet der Ausdruck für die Differenz der zweiten kovarianten Ableitungen eines Halbvektors eine Verallgemeinerung sowohl der analogen, sich auf einen Vektor beziehenden Formel der Tensoranalysis (Auftreten des Riemannschen Tensors), als auch der quantenmechanischen Formel:

$$P_\alpha P_\beta - P_\beta P_\alpha = \frac{h}{2\pi i}\frac{e}{c}F_{\alpha\beta}.$$

Nachtrag.

Die Weiterverfolgung des in Vortrag angedeuteten Gedankenganges führte zu folgenden Resultaten[1]).

Für die Matrizen g_l in (8) wurde der folgende explizite Ausdruck gefunden:

$$g_l = \frac{1}{4}\sum_{ij=0}^{3} e_j\alpha_i\alpha_j\gamma_{ijl}. \qquad (12)$$

Es wurde die Diracsche Wellengleichung in der allgemeinen Relativitätstheorie aufgestellt:

$$\frac{h}{2\pi i}\sum_0^3 e_k\alpha_k\left(\frac{\hat{c}\,\psi}{\hat{c}\,s_k} - C_k\psi\right) - mc\alpha_4\psi = 0, \qquad (13)$$

(d. h. die Selbstadjungiertheit der Gleichung bewiesen, und somit die Reihenfolge der Faktoren festgestellt) und bewiesen, daß die Divergenz des Stromvektors verschwindet.

Es konnte ein (nicht symmetrischer) Energietensor als der reelle Teil des Ausdruckes:

$$W_{kl} = \frac{hc}{2\pi i}\bar{\psi}\alpha_k\left(\frac{\hat{c}\,\psi}{\hat{c}\,s_l} - C_l\psi\right) \qquad (14)$$

definiert werden.

Es wurden die makroskopischen Bewegungsgleichungen in Form: Divergenz des Energietensors gleich der Lorentzkraft abgeleitet.

Ferner wurden die quantenmechanischen Bewegungsgleichungen aufgestellt, die den klassischen Bewegungsgleichungen für einen geladenen Massenpunkt vollständig analog sind. Charakteristisch ist dabei das Auftreten der Quantengeschwindigkeit α_i im Ausdrucke für die Lorentzkraft und der bilinearen Kombination $\alpha_i P_k$ in dem Gravitationsglied.

§ 3. Zur Aufstellung der einheitlichen Feldtheorie.

V. Fock und D. Iwanenko bemerken, daß das Gesetz der kovarianten Differentiation der ψ-Funktionen in sehr natürlicher Weise die Gravitationsglieder mit der elektromagnetischen verknüpft. Für die Makrowelt bleibt die Riemannmetrik erhalten, so daß dieser Versuch der Unifizierung (welche hier sozusagen von selbst zu Tage tritt, da es sich hauptsächlich um die Beschreibung der Mikrowelt mit Hilfe der ψ handelt) sich von allen anderen unterscheidet: man muß nicht die Riemannsche Übertragung ändern, sondern sie vielmehr auf andere Gebilde als Tensoren und Vektoren anwenden. Da bei der mikromechanischen Beschreibung des Elektrons die äußere Welt makroskopisch (in erster Näherung) auftritt, so scheint auf diesem Boden auch die Möglichkeit einer einheitlichen makroskopischen Theorie gar nicht ausgeschlossen. Gegenüber dem Elektron treten dabei alle äußere Wirkungen in natürlichster Kombination auf. Es scheint überhaupt zweckmäßig von der Seite der Mikrowelt (etwa einer angepaßten Quantengeometrie) das Unifizierungsproblem anzugreifen.

Man muß betonen, daß die Theorie der Übertragung der ψ nicht im Einklang mit der Einsteinschen Feldtheorie steht, da die Potentiale hier neben den Gravitationsgliedern stehen und eine selbständige Rolle spielen. Wohl sind aber

1) V. Fock, C. R. **189**, p. 25, 1929; Zeitschr. f. Phys. **57**, 261, 1929.

Digitized by Google

einige gemeinsame Merkmale der beiden Theorien zu erwähnen; das sind, abgesehen von dem Benutzen des orthogonalen Netzes der Kongruenzen, auch das merkwürdige Auftreten des Feldes $F_{\alpha\beta}$ selbst, und nicht der Größe $F_{\alpha\beta}F^{\alpha\beta}$ neben dem Riemannschen Tensor $R_{\alpha\beta}$. So lange aber ein Variationsprinzip noch nicht vorliegt, können wir nicht entscheiden, welche Form die makroskopischen Gravitationsgleichungen annehmen müssen.

Diskussion.

Herr J. Frenkel meint, daß der Drang nach der Geometrisierung nach der alten Einsteinschen Arbeit nur aus der Inertia herrührt. Speziell der Formalismus der fünften Koordinate, wenn auch sehr elegant, ist nur eine Umschreibung in eine andere Sprache, keineswegs besitzt er aber eine physikalische Bedeutung.

Herr V. Fock in Antwort an J. Frenkel bemerkt, daß die physikalische Bedeutung der fünften Koordinate in der Bewahrung der Invarianz gegenüber dem Addieren eines Gradienten zum Vektorpotential besteht.

Herr J. Frenkel fragt über den Unterschied zwischen ko- und kontravarianten ψ. Hängt das nicht von dem Umstand ab, für welchen Vektor wir die Übertragung einführen?

Herr W. Heitler bemerkt, daß es natürlich wäre, daß auch bei den $\psi's$, die ja als Tensoren der halben Stufe betrachtet werden können, der Begriff der Kontra bzw. Kovarianz existiere.

Herr P. Jordan sagt, daß wenn man (bei den Diracschen Matrizen $\alpha_1, \ldots . \alpha_4$) ψ als Kovariant nimmt, dann wird $(\alpha_4\psi)^+ = \tilde{\psi}$ kontravariant, $\sum_k \tilde{\psi}_k\psi_k$ eine Invariante,

$$\sum_k \tilde{\psi}_k\alpha_j\psi_k = \xi_j \text{ ein Vierervektor.}$$

Herr V. Fock bemerkt, daß die Beinkomponenten des Vektors reine Invarianten sind, so daß es ganz gleichgültig ist, für welchen Vektor wir die Parallelverschiebung definieren.

V. Ambarzumian (Pulkowo), Lineare Geometrie im Hilbertschen Raum.

Es gelingt, auch im Hilbertschen Raume eine lineare Geometrie zu skizzieren. Nehmen wir zuzunächst den euklidischen Fall, wenn das Quadrat der Entfernung zwischen zwei Funktionen $f(t, u)$ und $f(t, u + du)$ (u-Parameter) durch

$$ds^2 = \int\left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)^2 dt\,du^2$$

$$= \iint \delta(s-t)\,\frac{\partial f(s,u)}{\partial u}\,\frac{\partial f(t,u)}{\partial u}\,ds\,dt\,du^2 \quad (1)$$

ausgedrückt wird, wo das Integrationsgebiet jenes Grundgebiet ist, in welchem alle unsere Funktionen (Argumentfunktionen) definiert sind und $\delta(s-t)$ der Diracsche Einheitsoperator ist. Wählen wir ein vollständiges System von orthogonalen normierten Funktionen $\varphi_i(t)$, so haben wir:

$$\int \frac{\partial f(t,u)}{\partial u}\,\varphi_n(t)\,dt = \frac{da_n}{du}, \quad (2)$$

wo

$$a_n = \int f(t,u)\,\varphi_n(t)\,dt$$

und

$$ds^2 = \sum da_n^2 .$$

Wenn es möglich ist, eine solche unendliche Matrizenfolge γ_i zu konstruieren, welche den Bedingungen

$$\gamma_i^2 = 1, \quad \gamma_i\gamma_k + \gamma_k\gamma_i = 0 \quad (3)$$

genügt, so können wir schreiben:

$$ds^2 = \left(\sum \gamma_n\,da_n\right)^2 . \quad (4)$$

Der Übergang zur linearen Geometrie besteht in der Einführung des Matrixelementes:

$$ds = \sum \gamma_n\,da_n = \int L(t)\,\frac{\partial f(t,u)}{\partial u}\,dt\,du \quad (5)$$

wobei $L(t) = \sum \gamma_n\varphi_n(t)$ ist.

ds^2 bleibt invariant bei der simultanen kanonischen Transformation der Größen (L, γ_k, ds). Die Matrizen γ_k können wir mit der Jordan-Wignerschen a_i durch die Relation:

$$\gamma_i = \frac{1}{2}(a_i + \tilde{a}_i) \quad (6)$$

verknüpfen.

Mittels der so eingeführten Matrizen können wir eine Linearisierung eines beliebigen symmetrischen Kernes $K(s, t)$, dessen Eigenwerte λ_i das Punktspektrum bilden, durch die Formel

$$K(s,t) = \frac{1}{2}[K(s)\,K(t) + K(t)\,K(s)] \quad (7)$$

ausdrücken, wo

$$K(s) = \sum_i \frac{\gamma_i}{\sqrt{\lambda_i}}\,\psi_i(s) \text{ ist und } \psi_i(s)$$

die Eigenfunktion bedeutet.

Es sei ein orthogonales Funktionensystem $\varphi(s)$ gegeben.

Dann ist auch eine Verallgemeinerung der Relation (3) für den kontinuierlichen Fall sofort anzugeben:

$$L(s)\,L(t) + L(t)\,L(s) = 2\delta(s-t). \quad (8)$$

Im Falle des nichteuklidischen Funktionenraumes haben wir:

$$ds^2 = \iint g(s,t)\,\frac{\partial f(s,u)}{\partial u}\,\frac{\partial f(t,u)}{\partial u}\,ds\,dt\,du^2, \quad (9)$$

Digitized by Google

wo $g(s,t)$ außer von den Variablen s und t auch von der Argumentfunktion abhängt und allgemein einen Operator darstellt, der eine „uneigentliche" Funktion ist.

Wie früher können wir $ds^2 = \sum g_{\mu\nu} da_\mu da_\nu$ schreiben, wo

$$g_{\mu\nu} = \int\int g(s,t)\,\varphi_\mu(s)\,\varphi_\nu(t)\,ds\,dt$$

und

$$a_\mu = \int f(t,u)\,\varphi_\mu(t)\,dt$$

sind.

Wenn $g(s,t)$ ein Punktspektrum der Eigenwerte besitzt, ist es möglich, die Einsteinsche Größe $h_{\nu a}$ einzuführen:

$$g_{\mu\nu} = \sum_a h_{\mu a} h_{\nu a}; \quad g(s,t) = \sum_a h_a(s)\,h_a(t).$$

Dann haben wir analog dem gewöhnlichen Falle:

$$h_a(s) = \sum_\nu h_{\nu a}\varphi\nu(s)$$

$$g(t) = \sum h_a \gamma_a^0$$

(wo γ_a^0 die Euklidischen Matrizen sind) oder $g(t) = \sum_\nu \gamma_\nu \varphi_\nu(t)$ mit $\gamma_\nu = \sum_a h_{\nu a}\gamma_a^0$.

Die Matrizen γ_ν und $g(t)$ haben eine Analogie mit denen von Tetrode, da beide den Relationen:

$$\frac{1}{2}(\gamma_\mu\gamma_\nu + \gamma_\nu\gamma_\mu) = g_{\mu\nu}$$

$$\frac{1}{2}[g(s)g(t) + g(t)g(s)] = g(s,t)$$

genügen.

Vielleicht kann die Geometrie des Hilbertschen Raumes der zukünftigen Quantenelektrodynamik dienen. Wenn wir dabei den Spineffekt der geometrischen Struktur zuschreiben, so darf seine Wirkung auch bei dem Übergang zu unendlich vielen Dimensionen nicht verloren gehen; d. h. wir haben nicht die gewöhnliche, sondern die Matrixgeometrie in den Hilbertschen Raum zu übertragen.

Ig. Tamm (Moskau), Die Einsteinsche einheitliche Feldtheorie und die Quantentheorie.

§ 1. Die Diracsche Wellengleichung lautet im Falle der Abwesenheit der Kraftfelder

$$({}^s\alpha P_s + mc)\,\psi = 0 \qquad (1)$$

wo die antikommutativen Matrizen ${}^s\alpha$ als Komponente eines q-Vektors aufgefaßt werden können. Vom Standpunkte der Einsteinschen einheitlichen Feldtheorie liegt es nahe folgendes anzunehmen: in einem beliebigen Felde bleiben die auf die parallelen 4-Beine bezogenen Komponenten ${}^s\alpha$ des q-Vektors α konstant und die Wellengleichung behält im wesentlichen die einfache Form (I) bei. Es muß aber folgendes berücksichtigt werden.

Wären die Beinkomponenten ${}_sh^\lambda$ und somit auch die auf das Gaußsche Koordinatensystem bezogenen Komponenten des q-Vektors $\alpha^\nu = {}_sh^{\nu s}\alpha$ konstant, so wäre $p_s{}^s\alpha = {}^s\alpha p_s$ und man könnte die Wellengleichung (1) auch in der allgemeineren Form

$$(\lambda_1\alpha^\nu P_\nu + \lambda_2 P_\nu\alpha + mc)\,\psi = 0 \qquad (2)$$

schreiben, wo λ_1 und λ_2 zwei beliebige Konstanten sind, deren Summe gleich 1 ist. Sind aber ${}_sh^\nu$ und somit auch α^ν nicht konstant, so sind die exakten Werte von λ_1 und λ_2 wesentlich. Um zu erreichen, daß die Eigenwerte von (2), sowie der wellenmechanische Stromvektor reell ausfallen, muß man λ_1 und λ_2 komplex-konjugierte Werte erteilen:

$$\lambda_1 = \lambda = \frac{1+in}{2}; \quad \lambda_2 = \bar\lambda = \frac{1-in}{2} \qquad (3)$$

wo n eine beliebige reelle Zahl ist[1]).

Weiter muß im allgemeinen Falle unter p_ν eine kovariante Differentation verstanden werden, nämlich die Riemannsche. Man sieht das unmittelbar ein, wenn man die Gleichung (2) aus einem Variationsprinzip ableitet:

$$\delta\int H\sqrt{-g}\,d\Sigma = 0, \qquad (4)$$

$$H = -iK\left(\lambda\bar\psi\beta^\nu\frac{\partial\psi}{\partial x^\nu} - \bar\lambda\frac{\partial\bar\psi}{\partial x^\nu}\beta^\nu\psi\right) + mc\psi^0\alpha\psi. \qquad (5)$$

K ist die durch 2π dividierte Plancksche Konstante und $\beta^\nu = {}^0\alpha\alpha^\nu = {}_sh^{\nu 0}\alpha^s\alpha$. Die Einführung der Matrizen β^ν ist nötig, weil wegen der Imaginarität der räumlichen Beine ${}_sh^\nu$ die α^ν nicht Hermiteisch sind (wohl aber die β^ν).

§ 2. Bezeichnet man mit a die durch

$$A^\lambda_{\mu\lambda} = a\Phi_\mu \quad \left|A^\lambda_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\,{}_sh^\lambda\left(\frac{\partial\,{}^sh_\mu}{\partial x^\nu} - \frac{\partial\,{}^sh_\nu}{\partial x^\mu}\right)\right|$$

definierte universelle Proportionalitätskonstante zwischen $A^\lambda_{\mu\lambda}$ und dem Vierervektorpotential Φ_μ, so läßt sich (2) nach einigen Umformungen in eine der üblichen Gestalt der Diracschen Gleichung analoge Form

$$\alpha^\nu(p_\nu + 2ai\bar\lambda K\Phi_\mu)\,\psi + mc\psi = 0 \qquad (6)$$

bringen. Nimmt man weiter an, daß

$$an = \frac{e}{ck}$$

---

1) In einer früheren Note im Amst. Proc. (No. 3. 1929) habe ich leider diese Forderung nicht berücksichtigt. Die Kritik dieser Note verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Hrn. Dr. Casimir.

Digitized by Google

ist, so läßt sich zeigen, daß die aus (2) folgende Gleichung 2. Ordnung in ψ sich von der durch das Diracsche Spinglied erweiterten allgemein-relativistischen Schrödingergleichung nur in Glieder 2. Größenordnung unterscheidet[1]).

§ 3. Somit erlaubt die Einsteinsche Theorie die allgemein-kovariante Form der Wellengleichung in einer überaus einfachen Weise zu bestimmen. Da andererseits in dieser Theorie die Bewegungsgleichungen eines geladenen Partikels vermutlich nicht auf ein einfaches Bewegungsprinzip (jedenfalls nicht auf das Prinzip der geodätischen Linie) zurückzuführen sind, so erscheint in der neuen Einsteinschen Theorie das wellenmechanische Prinzip, dem Prinzip des kürzesten Weges übergeordnet.

Anmerkung (vom 9. VII. 1929). Es sei zum Unterschied von H (Gleichung 5) die Wirkungsfunktion des Feldes mit H^* bezeichnet, wobei H^* in irgendwelcher Weise von ${}_s h^\lambda$, $\Lambda^\lambda_{\mu\lambda}$ usw. abhängen kann. Das Wirkungsprinzip des gesamten Weltgeschehens (Materie + Feld) soll also lauten:

$$\delta \int (H + H^*) \sqrt{-g}\, d\Sigma = 0. \qquad (7)$$

Variiert man in (7) die Wellenfunktion ψ (bzw. $\bar{\psi}$) so erhält man die mit ${}^0\alpha$ multiplizierte Wellengleichung (2). Variiert man aber die Beinkomponenten ${}_s h^\lambda$, so erhält man die Feldgleichungen

$$G^\mu_\nu = T^\mu_\nu, \qquad (8)$$

wo G^μ_ν die Hamiltonschen Ableitungen von H^* sind und

$$T^\mu_\nu = iK\left(\lambda\psi\beta^\mu \frac{\partial \psi}{\partial x^\nu} - \lambda \frac{\partial \psi}{\partial x^\nu}\beta^\mu \bar{\psi}\right) \qquad (9)$$

als der Energieimpulstensor der Materie anzusehen ist. Unter Berücksichtigung von (2) läßt sich zeigen, daß erstens

$$D_\mu T^\mu_\nu = 0 \qquad (10)$$

ist, was den von Einstein für G^μ_ν abgeleiteten Identitäten entspricht, und daß zweitens

$$T = T^\mu_\mu = mc\bar{\psi}^0 \alpha\psi \qquad (11)$$

ist. Somit ist in Analogie mit der klassischen Theorie die Spur T^μ_μ des Materietensors der (mittleren) Materiedichte gleich. Das Extremum der Hamiltonfunktion H, die gemäß (5) und (9) folgendermaßen geschrieben werden kann

$$H = mc\psi^0 \alpha\psi - T^\mu_\mu \qquad (12)$$

ist gleich Null[2]).

1) Näheres hierzu in C. R. vom 25. Juni 1929.
2) Vgl. hierzu V. Fock, C. R. vom 2. Juli 1929.

Der Materientensor ist nicht symmetrisch; vermutlich entspricht der symmetrische Anteil von (8) den gravitationellen, der antisymmetrische aber den elektromagnetischen Feldgleichungen.

Diskussion:

Herr W. Heitler macht drei Bemerkungen: Wenn man den Übergang $h \to 0$ (Strahlen-Optik) macht, muß man zu einem Bewegungsgesetz gelangen, das ein Analogon zu dem früheren Gesetz der geodätischen Linie in der alten Gravitationstheorie sein muß. Es ist nicht zu erwarten, daß dieses Gesetz eine einfache Bewegung auf einer geodätischen Linie, sei es auf einer Riemannschen Geodäten, sei es auf einer Einsteinschen fernparallelen Geraden, ergeben wird, da ein Parameter $\frac{e}{m}$ eingehen muß.

2. Die Ladung wird hier durch die Zahl n eingeführt. Diese muß irgendwann einmal ganzzahlig gequantelt werden. Bisher geschah dies durch die Supraquantelung von Dirac. Es ist doch sicher interessant, nachzudenken, wie es in der vorliegenden Theorie sein muß, da n hier auf ganz andere Weise eingeführt wird.

3. Ihre letzte Bemerkung, daß es keine kugelsymmetrische Lösung geben kann, weil ein punktförmiges Elektron seines Spins wegen, ein axialsymmetrisches Feld erzeugt, ist sicher nicht nötig, weil man im Sinne einer Bemerkung von N. Bohr das Feld eines Elektronenspins nicht ausmessen kann.

Herr P. Jordan antwortet auf Punkt I. Ich glaube, daß man gleichzeitig mit dem Übergang $h \to 0$ auch einen Übergang von der jetzigen Einsteinschen Theorie zu der älteren Theorie von 1915 (Maxwellsche Gleichungen, Materietensor) vollziehen muß.

Herr D. Iwanenko glaubt nicht, daß eine solche Einführung der Planckschen Konstante ein Übergang zur Quantengeometrie wäre. Man muß eine Operatorengeometrie konstruieren. Auch die Nichtexistenz der Bewegungsgleichungen kann man nicht als etwas quantenhaftes deuten.

Herr V. Fock macht folgende Bemerkungen:

1. Im Gegensatz zur Wellengleichung erster Ordnung ist es schwierig, in der Gleichung zweiter Ordnung die einzelnen Glieder physikalisch zu deuten. Die Bestrebung, das klassische Analogon zu den quantenmechanischen Gleichungen in allen Fällen in der Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung zu suchen, ist unbegründet, denn diese Gleichung ist von viel geringerer Allgemeinheit als die klassischen Bewegungsgleichungen.

Digitized by Google

2. Man muß prüfen, ob die Tammsche Gleichung in den nach Dirac bereits durchgerechneten Problemen (zentralsymmetrisches Feld, Zeemaneffekte, usw.) die richtigen Resultate ergibt.

3. Die sog. Spinphänomene schließen die Kugelsymmetrie nicht aus. Im übrigen ist die Bezeichnung „Spin" wenig zutreffend, da in den quantenmechanischen Bewegungsgleichungen keine Glieder vorkommen, die als Rotation des Elektrons gedeutet werden könnten.

Herr Ig. Tamm antwortet, daß n in seinen Formeln keineswegs eine ganze Zahl sein braucht. Die Prüfung der neuen Wellengleichung müßte natürlich in der Lösung eines Beispieles bestehen. Man sollte dazu aber auch das Feld nach Einstein durchrechnen, dann könnten die neuen Glieder der Gleichung durch die geänderten Potentiale kompensiert werden und annäherungsweise die alten experimentell bestätigten Resultate herauskommen.

V. Fock (Leningrad), Über den Begriff der Gechwindigkeit in der Diracschen Theorie des Elektrons.

Die vorgetragene Arbeit ist inzwischen in der Zeitschr. f. Phys. **54**, 127, 1929 erschienen. Die Resultate sind kurz die folgenden.

Einem und denselben klassischen Begriff — Geschwindigkeit des Elektrons — korrespondieren in der Diracschen Theorie zwei verschiedene Begriffe: die korpuskulare und die Wellengeschwindigkeit. Die quantenmechanischen Operatoren für die vierdimensionalen Komponenten der korpuskularen Geschwindigkeit sind

$$\text{Oper. } v_k = \frac{1}{m} P_k = \frac{1}{m}\left(p_k + \frac{e}{c} A_k\right)$$

$(k = 1, 2, 3)$

$$\text{Oper. } v_0 = \alpha_4 + \frac{1}{mc}(\alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2 + \alpha_3 P_3).$$

Ihr Eigenwertspektrum fällt mit dem Wertbereich der klassischen Vierergeschwindigkeit zusammen.

Die Wellengeschwindigkeit läßt sich nur durch ihre dreidimensionalen Komponenten beschreiben; die entsprechenden Operatoren sind:

Oper. $\dot{x}_k = c\alpha_k$ $(k = 1, 2, 3)$ und die Eigenwerte $\pm c$.

Die Operatoren für beide Arten der Geschwindigkeit genügen dem Korrespondenzprinzip.

Es gelten die quantenmechanischen Bewegungsgleichungen, die ein vollständiges Analogon zu den klassischen Bewegungsgleichungen bilden, und zwar ohne irgendwelche Glieder, die einer Rotation des Elektrons entsprächen. Die Bezeichnung „Spin" für das charakteristische Merkmal des Elektrons ist daher nicht zutreffend; der physikalische Grund für die doppelte Anzahl der Energieterme wäre demnach nicht in den zwei möglichen Orientierungen des Spins, sondern vielmehr in der doppelten Natur der Geschwindigkeit zu erblicken, in welcher sich der Dualismus Korpuskel-Welle offenbart.

Diskussion:

Herr Ig. Tamm weist auf die Möglichkeit, die zwei Geschwindigkeiten als dynamische und kinematische aufzufassen, da sie nur für den Fall der Kugelsymmetrie zusammenfallen. Die Eigenwerte $\pm c$ werden verständlich, wenn wir ein Gedankenexperiment mit einer Schar von Elektronen ausführen, die sich mit beliebigen Geschwindigkeiten bewegen. Nach einiger Zeit wird sich die konzentrierte Schar zerstreuen, ihre Front wird sich mit $\pm c$ Geschwindigkeit bewegen. Diese Deutung (welche von Dirac rührt) schreibt den α_i den statistischen Charakter zu.

Herr D. Iwanenko bemerkt, daß die Auffassung der Diracschen Matrizen α_i als Geschwindigkeiten (mehr elektrodynamischer Natur im Vergleich mit der mechanischen $\frac{p_i}{m}$) einen heuristischen Wert hat. Sie gestattet z. B. die klassischen Ausdrücke für den Tensor $T_{\alpha\beta} = \varrho u_\alpha u_\beta$ und die Wechselwirkungsenergie zwischen den Elektronen quantenmechanisch umzuschreiben. Auch für den angenäherten Ausdruck des Operators für das Potential setzen wir: $\varphi_i = \frac{\alpha_i}{r}$. Wenn wir hier die gestrichenen α_i' setzen, die mit α_i kommutieren (und der Wirkung eines anderen Teilchens zuzuschreiben sind), so können solche φ_i in dem Gesetze der Parallelverschiebung für ψ auftreten; die Selbstrückwirkung ist also in der heutigen (auch erweiterten) Diracschen Theorie ausgeschlossen. Näheres siehe auch in Zeitschr. f. Phys. **55**, 141, 1929.

L. Landau (Leningrad), Zum spin-Effekt im Mehrkörperproblem.

Eine konsequente Theorie des spin-Effektes wurde für das Einelektronenproblem von P. A. M. Dirac entwickelt. Es scheint von großem Interesse, diese Theorie auf das Mehrelektronenproblem zu verallgemeinern. Für die nicht relativistische Theorie ist eine solche Verallgemeinerung ganz einfach. Die Hamilton-Jacobische Gleichung schreibt sich in diesem Falle, wie

Digitized by Google

bekannt

$$p_0 + \sum_k \frac{\left(p_k + \frac{e}{c} A_k\right)^2}{2m} + U = 0. \quad (1)$$

Nach der Diracschen Theorie soll diese Gleichung linearisiert werden, mit der Bedingung, daß bei dieser Linearisierung die kleinste mögliche Zahl von Hilfsgrößen gebraucht wird. Die entsprechenden linearen Gleichungen können immer in der Form

$$(p_0 + U)\,\psi + \sum_k \left(p_k + \frac{e}{c} A_k\right) \gamma_k X = 0 \quad (2)$$

$$2m X = \sum_k \left(p_k + \frac{e}{c} A_k\right) \gamma_k \psi = 0$$

geschrieben werden, wobei ψ und X symbolisch zwei Reihen von Größen bezeichnen, und γ_k diesen Größen entsprechende Matrizen sind, welche der Bedingung

$$\gamma_k \gamma_l + \gamma_l \gamma_k = 2\delta_{kl} \quad (3)$$

genügen. Diese Bedingung bestimmt den jeder bestimmten Zahl der Freiheitsgrade entsprechenden mindesten Rang der Matrizen und folglich die Zahl der Gleichungen. Ersetzen wir die Momente durch Operatoren, so erhalten wir ein System der Schrödingergleichungen. Ihre Zahl ist dabei wesentlich größer als die bekannte Termaufspaltung; gehen wir aber zu den Gleichungen zweiter Ordnung über, so erhalten wir wegen der Bedingung $\frac{\partial A_k}{\partial x_l} = 0$, wenn X_k und X_l zu verschiedenen Elektronen gehören, solche Gleichungen, welche nur die nötige Zahl von 2^N (N-Elektronenzahl) ψ-Größen miteinander verbinden. Diese Gleichungen ergeben die bekannte Energieaufspaltung in magnetischem Felde (ohne dasselbe erhalten wir die gewöhnliche Schrödingergleichung, welche also in dieser Hinsicht gerechtfertigt ist). Das Pauli-Prinzip kann auf folgende Bedingung verallgemeinert werden: wenn bei Vertauschung zweier Elektronenkoordinaten eine Gleichung (a) der Form nach in eine andere Gleichung (b) übergeht, so müssen die in den beiden Gleichungen einander enstprechenden ψ-Größen der Bedingung

$$\psi_a(2,1) = -\psi_b(1,2) \quad (4)$$

genügen. Dabei ergeben sich die bekannten Resultate.

Große Schwierigkeiten bietet die relativistische Behandlung. Streng gesagt haben wir wegen der Retardierung keine Hamiltonsche Funktion und folglich im gewöhnlichen Sinne (ohne Einführung der Strahlung) keine Schrödingergleichungen. Annähernd bis zu Größen von der Ordnung $\left(\frac{v}{c}\right)^2$ ist die Hamiltonisierung zwar möglich und wir können schreiben anstatt

$$p_0 + \sum_k \frac{\mathfrak{p}_k^2}{2m}\left(1 - \frac{\mathfrak{p}_k^2}{4m^2c^2}\right) + \sum_k \sum_l \frac{e^2}{r} + \sum_k \sum_l \frac{e^2}{m^2c^2} \frac{r^2 \mathfrak{p}_k \mathfrak{p}_l + (\mathfrak{p}_k \mathfrak{r})(\mathfrak{p}_l \mathfrak{r})}{r^3} = 0 \quad (5)$$

(W und Z, vektorielle und skalare Entfernung des n^{ten} und e^{ten} Elektrons voneinander). Diese Gleichung kann aber nicht eindeutig linearisiert werden. Man kann verschiedene lineare Beziehungen bilden, welche alle zu (5) führen, aber wesentlich verschieden sind im Gegensatz zu (1), wo zwischen allen möglichen Systemen eine Äquivalenz besteht. Da keine vernünftigen Gründe vorhanden sind, das eine Gleichungssystem den anderen vorzuziehen, so sieht man, daß das Problem auf diesem Wege nicht zu lösen ist. Aufklärung kann wohl nur von der Quantenelektrodynamik erwartet werden. Die Gauntschen Gleichungen, welche aus dem unbegründeten Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie der spin-Momente ausgehen, widersprechen der Gleichung (5) und sind daher als unzutreffend zu betrachten, was durch ihre experimentelle Unzulänglichkeit bestätigt wird.

BESPRECHUNGEN.

O. Richter und R. v. Voss, Bauelemente der Feinmechanik. Din B 5. 576 S. mit 1852 Abb. 36 Tafeln. Berlin, V.D.I.-Verlag. 1929. Leinen geb. RM 29.—.

Die feinmechanischen Apparate, zu denen ja auch die physikalischen gehören, sind im allgemeinen anders aufgebaut als die Erzeugnisse der Maschinenindustrie, wie z. B. Wärmekraftmaschinen, Pumpen und ähnliches. Bei den letzteren sind es relativ wenig Bauelemente, wie Lager, Wellen, Getriebe, Zylinder, Kolben und anderes mehr, die durch ziemlich gleichartig konstruierte Schrauben, Nieten usw. zusammengebaut sind. Die erste Vorlesung die der angehende Maschineningenieur hört, ist daher eine solche über die „Maschinenelemente". Die Berechnung der Festigkeit der einzelnen Elemente ist dabei von großer Wichtigkeit. Eine viel größere Mannigfaltigkeit tritt uns bei den feinmechanischen Apparaten entgegen. Festigkeitsberechnungen spielen meist eine unter-

Digitized by Google

geordnete Rolle. In der Formgebung sowohl wie in der Art der Verbindungen herrscht dagegen eine viel größere Mannigfaltigkeit. Diese wird noch dadurch vergrößert, daß die moderne Elektrotechnik, die technische Optik und die Vakuumtechnik die Reihe der Werkstoffe, aus denen die Apparate aufgebaut sind, stark vermehrt hat. Es kommt hinzu, daß die feinmechanische Industrie heute sehr spezialisierte Fabrikationsmethoden für die Massenherstellung hat, wobei für die Herstellung der Einzelteile die Handarbeit möglichst ausschaltet und auch das Zusammensetzen der Einzelteile weitgehend mechanisiert (durch elektr. Schweißung z. B.) ist. Wie anders sieht heute ein Telephonapparat (z. B. ein modernes Selbstanschlußgerät), bei dem alle Teile gepreßt, gestanzt und elektrisch geschweißt sind, aus, gegenüber einem Telephongerät vor 20 bis 30 Jahren, bei dem fast jeder Teil von der Hand gedreht war. Auch die spezielle Präzisionsmechanik ist in ihren Methoden fortgeschritten. Man vergleiche einen modernen, gedrungen aufgebauten Theodoliten von Zeiss, bei dem alle Außenseiten durch wetterharte weiße Lackierung geschützt sind, mit dem Instrument vor 50 Jahren, dessen gespreizter, empfindlicher Aufbau durch viel blank lackiertes Messing geradezu betont erscheint.

Obwohl die deutsche feinmechanische Industrie von erheblicher wirtschaftlicher Bedeutung ist (1927 wurden für etwa 500 Millionen Mark feinmechanische Erzeugnisse ausgeführt, für 900 Millionen Mark solche des Maschinenbaus) fehlte es bisher an Büchern und Vorlesungen über die speziellen Grundlagen der feinmechanischen Technik. Es gebührt den Verfassern und der Firma Siemens & Halske großer Dank, daß sie in dem vorliegenden Werke ein überreiches Material der Öffentlichkeit zugänglich gemacht haben.

Der Umfang des gebotenen Materials wird schon durch die große Zahl von 1852 Abbildungen gekennzeichnet. Eine Inhaltsangabe muß sich auf das allgemeinste beschränken und kann nur stellenweise die Vollständigkeit andeuten. So enthält nach einem Kapitel über die Werkstoffe der Feinmechanik der erste Abschnitt über Verbindungen in seinem ersten Teil als nicht lösbare Verbindungen folgende Einzelausführungen:

A. Verschweißungen durch Preßschweißen und durch Schmelzschweißen.
B. Verlötungen durch Weich- und Hartlöten.
C. Verkittungen.
D. Verklebungen (Verleimungen).
E. Unmittelbare Einbettungen in Metallguß oder Isolierpreßstoff und in Glas, mittelbare Einbettungen.
F. Verpressungen.
G. Verspreizungen.
H. Verzinkungen.
J. Mittelbare und unmittelbare Vernietungen.
K. Verbördelungen.
L. Verfalzungen.
M. Verlappungen von Metallteilen untereinander und von Metallteilen mit Teilen aus Isolierstoff usw.

Ähnliche Vielseitigkeit zeigen die Abschnitte über lösbare Verbindungen, über Führungen für geradlinige Bewegungen und für Drehbewegungen, über Triebmittel, Kraftspeicher wie Federn und Gewichte, Kraftleiter, wie Achsen, Wellen, Kupplungen, Zahngetriebe usw.

Der Abschnitt Regelwerke enthält: Klemmvorrichtungen, Rastvorrichtungen, Verriegelungen, Gesperre, ferner als Geschwindigkeitsregler: die Bremsregler, Hemmregler und Dämpfungen.

Das Buch wird dem Physiker bei der Konstruktion seiner Apparate von großem Nutzen sein. Vor allem gehört es in die Werkstatt jedes physikalischen Institutes. Natürlich werden sich viele in dem Buch enthaltenen Methoden, die, wie z. B. Stanzungen und Pressungen auf die Massenherstellung eingestellt sind, bei den beschränkten Mitteln der Institutswerkstätten nicht anwenden lassen, doch sind in dem Buche so außerordentlich viel Anregungen enthalten, daß es von großem Einflusse auf den Werkstattsbetrieb werden kann. Denn das Buch ist aus der Praxis erwachsen und in der Praxis ist letzten Endes die Wirtschaftlichkeit der Herstellung entscheidend, d. h. die einfache, schnelle, zweckentsprechende Herstellung. Sowohl in den Institutswerkstätten wie bei den Firmen, welche physikalische Apparate bauen, wird dieser Gesichtspunkt oft noch viel zu wenig beachtet. Weil an einem Apparat eine Schraube Präzisionsarbeit sein muß (der Fall ist bei physikalischen Apparaten sehr häufig) braucht noch nicht der ganze Apparat präzisionsmechanische Arbeit zu sein, aus blank lackierten Messing bestehen und dementsprechend teuer sein. Hier würde manchem Physiker gedient sein, wenn dort, wo es nicht notwendig ist, eine Abkehr von der hergebrachten Präzisionsmechanik eintreten würde und die Herstellungsmethoden der Industrie, so wie sie in dem vorliegenden Buche beschrieben sind zum Vorbild genommen würden. Wobei noch zu beachten ist, daß der einfach konstruierte Apparat, der das Auge nicht auf Nebensächliches ablenkt, auch im Unterricht den Vorzug verdient. E. Regener.

H. Weinreich, Bildungswerte der Technik. Din A5. XI u. 151 S. Mit 22 Abb. Berlin, VDI-Verlag. 1928.

In einer weit ausgreifenden Auseinandersetzung mit den Gegnern der Technik zeigt der Verfasser, daß von der besonderen Form der gegenwärtigen Industriearbeit abzusehen ist, um das Wesen der Technik rein erfassen zu können. Diese kann aber nicht dafür verantwortlich gemacht werden. Um die Technik als notwendige Grundlage unserer Kultur zu sichern, ist es freilich notwendig, daß der Ingenieur weit mehr als bisher sich vermittelnd zwischen Arbeit und Kapital stellt.

Die Behauptung einer Versklavung durch die Maschine und einer damit verbundenen Entseelung der Arbeit läßt der Verfasser mit Recht nur insoweit gelten, als sie sich auf Fälle bezieht, in denen der Mensch als noch notwendiges Glied in die Kette der Maschinenarbeit eingespannt ist. Je besser das technische Verfahren durchgebildet ist, um so mehr gewinnt der Arbeiter der Maschine gegenüber seine souveräne Haltung zurück.

Bei der Untersuchung des Verhältnisses zwischen reiner Wissenschaft und Technik wird aller Dünkelhaftigkeit der bloßen reinen Gelehrsamkeit entgegengetreten und darauf verwiesen, daß ohne die Anwendungen und deren Erfordernisse den Naturwissenschaften alsbald der reichste Quell ihrer Anregung versiegen müßte. Naturwissenschaft und Technik bedingen und fördern sich gegenseitig. Dabei ist die Technik nicht allein eine „bloße Anwendung", sondern ein Gebiet des Forschens von eigener Gesetzlichkeit und Selbständigkeit.

Voll anzuerkennen sind die Gründe, mit denen der Verfasser die Einbeziehung der Technik in die Bildungsarbeit der Schulen fordert.

Das Buch ist für den in der Technik Arbeitenden eine ausgezeichnete Waffe in seinem Kampf um die

Digitized by Google

Anerkennung seiner Arbeit. Es zeichnet sich durch eine nüchtern-klare und verantwortungsvolle Darstellung aus. Einige Abschnitte erscheinen allerdings noch fragmentarisch, und es wäre zu wünschen, daß bei einer Neuauflage hier eine vervollständigte und vertiefte Betrachtung Platz greife. R. Viohl.

P. Werk, Die Bildtelegraphie. 85 S. Mit 39 Abb. und 3 Tafeln. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1929. (Sammlung Vieweg 95). RM 5.80.

Der Verfasser hat sich, gegenüber den Autoren der bisher erschienenen umfangreicheren Bücher über Bildtelegraphie, darauf beschränkt, in dem vorliegenden Heft nur das zu bringen, was augenblicklich praktische Verwendung findet bzw. einer weiteren praktischen Entwicklung zugänglich erscheint.

Die einzelnen Kapitel sind kurz folgende:

Elektromechanische und elektrochemische Reproduktion von Bildern.

Photographische Empfänger.

Telautographische Sender und Reliefsender.

Photozellensender.

Methoden der Synchronisierung von Sender und Empfänger.

Verstärkungen und besondere Einrichtungen zur Übertragung der Bild- und Frequenzzeichen durch Leitung und auf drahtlosem Wege.

Bildtelegraphie mit Hilfe von Buchstabentelegrammen und telegraphischen Lochstreifen.

Demonstrationsapparate für das elektrische Fernsehen.

Der Bildrundfunk und die allgemeinen Verwendungen der Bildtelegraphie.

Die Darstellung ist gut und bietet allerhand Interessantes; um nur eins herauszugreifen: Die Vorzüge der Rasterbilder bei drahtloser Übertragung wegen des Fadingeffekts.

Die beigegebenen Figuren erscheinen mir z. T. etwas primitiv (Fig. 1) mitunter ist auch der Zusammenhang zwischen Text und Bild nicht recht gewahrt.

Fig. 31 bedarf bei einer Neuauflage der Richtigstellung.

Im übrigen dürfte das Büchlein dem Physiker manche Anregung geben. Herweg.

Werner Gent, Die Philosophie des Raumes und der Zeit. Historische, kritische und analytische Untersuchungen. Gr.-8°. XI u. 273 S. Bonn, Fr. Cohen. 1926. RM 10.—.

Weil es um das Raum-Zeit-Problem heute etwas ruhiger geworden ist, ist eine historische Übersicht sicherlich vielen willkommen. Dieses Buch bringt eine solche von Aristoteles bis zum vorkritischen Kant. Ein folgender Band will sie bis zur Gegenwart durchführen. Den größten Wert legt der Verf. auf schlichte Wiedergabe der Gedanken der Philosophen. Weniger kümmert ihn die Herkunft ihrer Lehren, noch weniger macht er den Versuch, die Stellung der Lehren im philosophischen Gedankenverlauf zu werten. Er geht stets auf die Quellen zurück und benutzt nicht bloß die Gedanken der behandelten Philosophen, sondern auch — und das wird den Physiker besonders interessieren — die der Gegenwart zum Vergleich und zur Verdeutlichung. Soweit ich bei dem ungeheuren Stoff sehen kann, ist die Darstellung im wesentlichen gut. Einige kleinere Ausstellungen ändern daran nichts. Zunächst ist der Verf. nicht immer kritisch genug. So ist das Werk, das für den Bericht über die Zeitlehre von Duns Scotus allein herangezogen wird, unecht. Dann isoliert er die Raum-Zeit-Gedanken hier und da zuviel. Bei Aristoteles besteht ein Zusammenhang mit der Potenz-Akt-Lehre. Bei Newton bedeuten die religiösen und ontologisch-metaphysischen Gedanken viel mehr, als er annimmt. Auf Leibniz hat auch die Scholastik stark eingewirkt. Dann möge der Verf. in dem folgenden Bande den Text nicht mehr durch die Zitate zerreißen und dem Bande ein für das ganze Werk geltendes Namenregister beigeben. Eine bestimmte Raum-Zeit-Theorie steht bei dem Verf. im Hintergrund und schimmert manchmal durch. Vielleicht bestimmt sie da und dort (z. B. bei Johannes Scotus Eriugena) die Auffassung zu stark und ist auch der Grund, warum die Analyse durchweg etwas zu sehr auf das Mathematisch-Physikalische abgestimmt erscheint. Doch wird über die Theorie erst beim nächsten Werke zu sprechen sein. Aloys Müller.

G. Stracke, Bahnbestimmung der Planeten und Kometen. 8°. VIII u. 365 S. Mit 21 Abb. Berlin, J. Springer. 1929. RM 26.—, geb. RM 28.60.

Das Lehrbuch der Bahnbestimmung der kleinen Planeten und Kometen ist in erster Linie für den praktischen Rechner bestimmt, für den es zahlreiche Beispiele und wertvolle Winke enthält. Es behandelt die praktisch wichtigsten Methoden der ersten Bahnbestimmung, der Bahnverbesserung und der speziellen Störungsrechnung. Im Unterschied zu den bisher vorhandenen Lehrbüchern gibt der Verf. auch die Modifikationen, welche die Methoden neuerdings für die Verwendung der Rechenmaschine in Verbindung mit numerischen Tafeln der trigonometrischen Funktionen erfahren haben. A. Kopff.

Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1929/30.

Technische Hochschule Aachen. **Starke:** Experimentalphysik I, 4, Übungen im physikalischen Laboratorium, 4 und 2, Praktikum für Vorgeschrittene, 4; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl. — **Seitz:** Elektromagnetische Lichttheorie, 2; Ausgewählte Kapitel der Physik: Elektronen- und Ionenlehre, 2; Experimentalphysik, enzyklopädischer Kursus, 2; Physikalisches Praktikum, 2; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl. — **Polis:** Allgemeine Meteorologie: Ärologie, 1; Ausgewählte Kapitel der Meteorologie, 1; Meteorologische Technik, mit Übungen, 1. — **Kirschbaum:** Ausgewählte Kapitel der Physik: Didaktisch-seminaristische Übungen über Röntgenstrahlen und Radioaktivität, 2; Photographie, 1, Übungen, 4. —

Universität Basel. **Hagenbach:** Experimentalphysik II, 6; Physikalisches Praktikum für Vorgerücktere, tägl., für Anfänger (mit Veillon), 8; Physikalisches Kolloquium, 14tägig, 2 *g*. — **Matthies:** Physikalische Optik, 5, Übungen, 1; Vektor- und Tensorrechnung, 2; Mathematisch-physikalisches Seminar, 1. — **Veillon:** Repetito-

Digitized by Google

rium der Experimentalphysik, 1 *g*. — **Zickendraht:** Nieder- und mittelfrequente Wechselströme, 2, Praktikum, 3; Fortschritte der Akustik, Mikrophon- und Schallplattentechnik, 1. — **Zehnder:** Geschichte der Physik, 1; Elektrotechnik, Starkstrom, 1. — **Bürki:** Technische Thermodynamik, 1; Die Entwicklung der Atomistik, 1. — **Wehrli:** Über Ultraviolett- und Röntgenstrahlen, 1; Seminar über moderne Fragen aus dem Gebiete des Atom- und Molekülbaus (mit Erlenmeyer), 1. —

Universität Berlin. **Nernst:** Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 5; Physikalisches Kolloquium (mit v. Laue), 2 *g*; Physikalische Forschungsarbeiten (mit Wehnelt, Pringsheim, Hettner, Czerny und Skaupy), tägl. — **Planck:** Theorie der Wärme, 4. — **Hettner:** Mechanik deformierbarer Körper, 4. — **Schrödinger:** Elektronentheorie, 4; Theoretisch-physikalische Übungen, 1 *g*; Physikalisches Proseminar (mit v. Laue, Hettner, Pringsheim), $1^1/_2$. — **v. Laue:** Mathematisch-physikalische Übungen, 1 *g*. — **Pringsheim:** Einführung in die Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, 8. — **Henning:** Einführung in die Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 2. — **Paschen:** Grundlagen spektroskopischer Forschung, 2. — **Gehrcke:** Ausgewählte Kapitel aus der modernen Optik, 1. — **Czerny:** Theorie und Praxis der optischen Instrumente, 1. — **Skaupy:** Angewandte Beleuchtungstechnik, 1. — **Weissenberg:** Röntgenographische Strukturbestimmung, 1. — **Becker:** Spezielle Relativitätstheorie, 2. — **Bothe:** Korpuskularstrahlen, 1. — **Reichenheim:** Die positiven Strahlen der Gasentladung, 1. — **Simon:** Das Nernstsche Theorem, 1. — **London:** Probleme der Quantenmechanik, 2; Fragen der Atomphysik und -chemie (mit Bonhoeffer, Kallmann und Szilard), nach Vereinbarung *g*; Besprechung neuerer physikalisch-theoretischer Arbeiten (mit Kallmann, Neumann v. Margitta und Szilard), $1^1/_2$ *g*. — **Ladenburg:** Probleme der Atom- und Molekularphysik, 1. — **Schüler:** Atomenergien, 1. — **Grotrian:** Ausgewählte Kapitel aus der Physik der Sonne, 1. — **Meitner:** Experimentelle und theoretische Untersuchungen über den Aufbau der Atomkerne, 1; Physikalisch-radioaktive Arbeiten für Fortgeschrittene, tägl. — **Reichenbach:** Naturphilosophische Denker der Gegenwart, 1; Die philosophischen Probleme von Raum und Zeit, 3. — **Byk:** Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 2. — **Trendelenburg:** Strahlung und Ausbreitung elektromagnetischer Wellen, 1. — **Kiebitz:** Ausgewählte Kapitel aus der Theorie der drahtlosen Telegraphie, 1. — **Scheffer:** Mikroskopie und Mikrophotographie, nach Vereinbarung *g*; Angewandte wissenschaftliche Photographie, nach Vereinbarung *g*. — **Wehnelt:** Praktikum zur Erlangung von Handfertigkeit für das naturwissenschaftliche Arbeiten, 3; Physikalisches Anfängerpraktikum, 7, Ergänzungen, nach Vereinbarung *g*; Physikalisches Praktikum für Pharmazeuten, 3. — **Blasius:** Praktische Übungen für Fortgeschrittene, 7. — **v. Ficker:** Allgemeine Meteorologie, 2; Meteorologisches Kolloquium, 2 *g*; Anleitung zu meteorologisch-klimatologischen Arbeiten (mit Knoch), tägl. — **Knoch:** Klima der Tropenzone, 1. — **Robitzsch:** Die meteorologischen Beobachtungsmethoden und ihre Anwendungen an festen Stationen und auf Forschungsreisen, 1. — **Bartels:** Harmonische Analyse, mit geophysikalischen Anwendungen, 1. — **Kähler:** Einführung in die Wolkenkunde, 1. — **Less:** Praktische Witterungskunde, 1. — **Hergesell:** Meteorologisches Kolloquium, mit praktischen Übungen, 1 *g*. —

Technische Hochschule Berlin. **Hertz:** Experimentalphysik, 4; Physikalische Übungen für Fortgeschrittene, nach Vereinbarung; Kolloquium über neuere Probleme aus den Gebieten der Physik und Chemie (mit Becker und Volmer), 2 *g*. — **Becker:** Theorie des Lichtes: Optik, 3, Übungen, 2; Relativitätstheorie, 2. — **Westphal:** Physikalische Übungen für Anfänger, 20. — **Cranz:** Kolloquium über Probleme der technischen Physik (mit Becker, Engl, Gehlhoff, Hertz, Kock, Korn, Leithäuser, Pirani, Seegert, Schachenmeier, Schulz, Volmer, Weidert), 14tägig, $1^1/_2$ *g*; Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik, $1^3/_4$, Übungen, 4. — **Schachenmeier:** Ausgewählte Probleme der theoretischen Physik, 1. — **Schmid:** Metallforschung mit Röntgenstrahlen, 1. — **Wigner:** Atombau und Quantentheorie I und II, 2, Übungen, 1. — **Kassner:** Verdunstung und Niederschläge als Grundlage von Wasserwirtschaft und Wasserbau, 1; Das Wetter in der Technik, 1. — **Korn:** Die Telegraphengleichung, 2; Bildtelegraphie, 1. — **Wallot:** Empfindliche Strommesser: Theorie und Bau, 1. — **Hergesell:** Strömungsforschung in der Atmosphäre, 1. — **Luyken:** Erdmagnetismus, nach Vereinbarung. — **Engl:** Photoelektrische Erscheinungen, 2 *g*; Magnetismus und Atomstruktur, 1; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Pirani:** Einführung in die theoretische Behandlung chemischer und physikalischer Probleme mit besonderer Berücksichtigung graphischer Methoden, II, 1. — **Gehlhoff:** Physikalische Grundlagen der Lichttechnik, 2. — **Weidert:** Geometrische Optik, 2; Seminar für optisches Rechnen, 2; Optische Instrumentenkunde, 2; Übungen im Gebrauch optischer Instrumente, 4. — **Schulz:** Einführung in die physiologische Optik, 1. — **Seegert:** Handfernrohre und bildaufrichtende Prismensysteme, 1; Entwicklung, Methoden und Ergebnisse der modernen Spektroskopie, 1. —

Universität Bern. **Greinacher:** Experimentalphysik: Wärme, Elektrizität, Magnetismus, 5, Ergänzungen, 1; Repetitorium der Physik, 1; Physikalisches Kolloquium (mit Gruner), nach Vereinbarung *g*; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Vorgerücktere, 3 halbe Tage; Vollpraktikum, tägl. — **Gruner:** Elektrodynamik, 4; Mechanik deformierbarer Körper, 2; Wellenmechanik, II, 1; Seminar für theoretische Physik, 2. — **Koestler:** Anwendung der Mathematik auf Biologie: Veränderliche Merkmale, 2; Einführung in die allgemeine Mechanik, 1; Das elektrische und magnetische Feld, 2. —

Universität Bonn. **Konen:** Experimentelle Mechanik und Akustik, 3; Experimentelle Wärmelehre, 2; Physikalische Übungen für Anfänger, halbtägig; Laboratorium für Fortgeschrittene, tägl.; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Proseminar (mit Pflüger, Grebe, Szivessy, Mecke), 2 *g*; Physikalisches Kolloquium (mit Pflüger, Grebe, Szivessy, Mecke), 2 *g*. — **Pflüger:** Mechanik, Elastizität, Hydrodynamik, 5. — **Grebe:** Einführung in die theoretische Physik: Elektrizitätstheorie, 3; Anleitung zu selbständigen Arbeiten aus der Physik der Röntgenstrahlen, tägl. — **Szivessy:** Technische Physik I: Wärme, Optik, 3. — **Mecke:**

Digitized by Google

Quantentheorie, 2; Einführung in das Physikalische Praktikum für Anfänger, 1; Wellenmechanik, 1. — **Dannemann:** Übersicht über die Geschichte der Physik und die Entwicklung der chemischen Theorien von den Anfängen bis gegen das Ende des 19. Jahrhunderts, 2. —

Technische Hochschule Braunschweig. **Diesselhorst:** Experimentalphysik I: Elektrizität und Magnetismus, 4; Ausgewählte Abschnitte aus der theoretischen Physik, 3; Physikalisches Praktikum I und II (mit Rusch); Physikalisches Kolloquium (mit Rusch), 14tägig, 2 *g*. — **Bergwitz:** Elektrische Leitung in Gasen, 2; Elektronisch-radiologisches Praktikum, 1 Nachmittag. — **Lübcke:** Schallstrahlung und Raumakustik, 1. — **Rusch:** Einführung in die Atomphysik, 1. —

Technische Hochschule Breslau. **Waetzmann:** Experimentalphysik I, 4; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3, Zwischenpraktikum, 6, für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Schaefer), 2; Physikalisches Seminar, nach Vereinbarung. — **N. N.:** Aerostatik, nach Vereinbarung; Das Verkehrsluftschiff, nach Vereinbarung. —

Technische Hochschule Brünn. **Lohr:** Allgemeine und technische Physik, 3½; Technische Physik II, 3; Physikalisches Praktikum, 4 und 3. — **Schoklitsch:** Meteorologie und Klimatologie, 3. —

Bergakademie Clausthal. **Valentiner:** Experimentalphysik I, 4; Physikalisches Praktikum, 3; Praktikum im Röntgen-Laboratorium für Metallforschung, 3; Physikalische Grundlagen der Wärmetechnik: Technische Wärmelehre, 2; Physikalisches Kolloquium, 2 *g*; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig. — **N. N.:** Meßmethoden der angewandten Geophysik, 1; Geophysikalisches Praktikum, 2. —

Technische Hochschule Danzig. **Bartels:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4, Übungen, 2 *g*; Die Wellenmechanik Schrödingers, 2; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene I (mit Buchwald), nach Vereinbarung; Physikalisches Kolloquium (mit Buchwald), 1 *g*. — **Buchwald:** Experimentalphysik I, 5; Kleines physikalisches Praktikum I (mit Wolf), 3¾, II und III, 3¾; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene II, tägl. — **Kalähne:** Einführung in die Radio- und Elektrophysik, zugleich Einführung in das Radiopraktikum, 1; Photographie und Reproduktionsverfahren, 1, Übungen für Anfänger I, 3, für Fortgeschrittene II, tägl.; Röntgenstrahlen mit praktischen Anwendungen, 1; Großes radio- und photophysikalisches Praktikum, tägl.; Radio-Praktikum I und II, 4. — **Koschmieder:** Dynamische Meteorologie, 2, Übungen, 2; Meteorologisches Kolloquium, 2 *g*. — **Wolf:** Demonstrationspraktikum, 8; Einführung in das kleine physikalische Praktikum, 1; Handfertigkeitspraktikum, 4. —

Technische Hochschule Darmstadt. **Rau:** Experimentalphysik unter besonderer Berücksichtigung der technischen Anwendungen: Mechanik der festen, flüssigen und gasförmigen Körper, Wärme, Schwingungslehre, einschließlich Akustik, Geometrische Optik, Farbenlehre, Wellenlehre des Lichtes, 5; Physikalische Übungen, 3 Nachmittage, für Fortgeschrittene, 4 halbe Tage; Selbständige Arbeiten aus dem Gebiete der Physik, nach Vereinbarung; Physikalisches Kolloquium, 1 *g*. — **Zeissig:** Experimentalphysik: Magnetismus, Elektrostatik, Elektrische Ströme, Optik, 3; Physikalische Meßkunde und Apparatebau, 2; Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik, 1—2; Kolloquium in technischer Physik (mit Reutlinger), 1; Arbeiten aus der technischen Physik, nach Vereinbarung. — **Reutlinger:** Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik III: Wärme und Optik, 2; Physikalische Grundlagen der Untersuchung mechanischer Schwingungen, 2. — **Baerwald:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4, Übungen und Seminar, 1. — **Knipping:** Einführung in das Gebiet der Röntgenstrahlen, 2, Übungen, 1; Röntgenseminar für Fortgeschrittene, 1 *g*; Röntgenpraktikum für Anfänger, 3; Selbständige Arbeiten auf dem Röntgengebiet, tägl. außer Sonnabend; Physikalisches Seminar für Fortgeschrittene, 2 *g*. — **Georgii:** Spezielle Flugmeteorologie, 2; Wetter und Wettervorhersage, 2; Flugmeteorologisches Kolloquium, 2; Flugmeteorologisches Praktikum, Meßflüge, Wetterkundliche Übungen, 2; Strömungsmeteorologie, 1. — **Limmer:** Photographische Übungen A, für Anfänger, 3, für Fortgeschrittene, 6, B für Anfänger und Fortgeschrittene, 3; Photographisches Kolloquium, 1 *g*; Grundlagen der Photographie, 2; Photographische Optik und Projektionskunde, 1; Theorie und Praxis der technischen Kopierverfahren, mit Übungen, 1. —

Technische Hochschule Dresden. **Dember:** Experimentalphysik I: Mechanik, Wärme, Optik, 5; Physik für Bauingenieure, 4; Physikalisches Praktikum I, 3 und 6, II, einschließlich Laboratoriumstechnik, 9; Praktikum für größere physikalische Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Toepler und Wiarda), 14tägig, 2 *g*. — **Toepler:** Theoretische Physik: Wärme, 14tägig, 3, Übungen, 2; Kinetische Gastheorie und Elektronik, 2; Größere physikalische Arbeiten, tägl.; Hochspannungspraktikum, ausgewählte Aufgaben für Fortgeschrittene, 6; Kolloquium über Strahlenforschung (mit Wiedmann und Saupe), 4wöchentlich, 2 *g*. — **Wiarda:** Theorie der reellen Funktionen, 3; Einführung in die Quantentheorie, 2. — **Wiedmann:** Spektrum und Atombau, 1; Röntgentechnische und spektroskopische Übungen, 3 und 6; Selbständige Arbeiten, tägl. — **Goldberg:** Reproduktionstechnik, 1 *g*. — **Klughardt:** Die Herstellung und Prüfung optischer Systeme: Schleifen, Polieren usw., 1; Die Spektral-Apparate, 2. — **Luther:** Photographie, 2; Photographisches Praktikum für Anfänger: Positiv- und Negativprozesse, Vergrößern und Projizieren, Stereoskopie, Arbeiten mit orthochromischen Platten, Exkursionen, 4 und 8, für Fortgeschrittene: Sensitometrie, Farbenphotographie, Filter- und Plattenguß, Spektro-, Mikro-, Kriminal- und Röntgenphotographie, sonstige Sonderverfahren, Prüfung photographischer Chemikalien, photographisch-chemische Arbeiten, 4; Selbständige Arbeiten, 2, 4, 8 und 12, ganz und halbtägig; Physikalisch und anorganisch-chemisches Kolloquium (mit F. Foerster, Lottermoser und Müller), 1 *g*. — **Saupe:** Grundlagen der Röntgentechnik: Röntgenröhren, Röntgenapparate, Meßgeräte, Bau und Einrichtung medizinischer Röntgeninstitute, 1. — **Alt:** Physik des Klimas, 1. —

Universität Erlangen. **Gudden:** Experimentalphysik II, 5; Besprechung physikalischer

Digitized by Google

Tagesfragen (mit Reiger, Rump, Kohl), 1 *g*; Übungen für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, 20; Übungen zu physikalischen Vorführungen, 5 *g*; Physikalisches Seminar (mit Kohl), 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig. — **Reiger:** Theoretische Physik: Mechanik, 4, Übungen, 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten, 40. — **Rump:** Physik der Röntgenstrahlen, 1 *g*; Übungen im Messen der Röntgenstrahlen, 2 *g*; Einführung in die Tiefenbehandlung mit Röntgenstrahlen (mit Wintz), 1 *g*. — **Kohl:** Experimentalphysik IV, 2. —

Universität Frankfurt/M. **Wachsmuth:** Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 5; Ausgewählte Kapitel aus der Wärmelehre, 1 *g*; Repetitorium I. 1; Physikalisches Kolloquium (mit Madelung und Meissner), 14tägig, 2 *g*; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, tägl.; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten (mit Meissner), tägl. — **Madelung:** Physikalische Thermodynamik und statistische Theorie, 4; Besprechung spezieller Probleme aus der theoretischen Physik, 1; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig. — **Lanczos:** Partielle Differenzialgleichungen der Physik, 2. — **Meissner:** Höhere Experimentalphysik II: Wärmelehre, Elektrostatik, 3, Ergänzungen, 1; Spektroskopie unter besonderer Berücksichtigung astrophysikalischer Probleme, 2; Sternhaufen und Nebenflecke, 1; Astronomisches Praktikum, 4; Astrophysikalisches Praktikum, 4. — **Brendel:** Bahnbestimmung der Himmelskörper, 3. — **Mauz:** Theorie und Anwendung der Elektrizitätsleitung in Gasen, 2. — **Seddig:** Die Photographie, ihre Verfahren und Anwendungen, 1; Photographisches Praktikum, 8; Leitung selbständiger Arbeiten aus dem Gebiete der wissenschaftlichen Photographie, tägl.; Übungen zur optischen Projektion und Anstellen von Vorlesungsversuchen, 14tägig, 2. — **Déguisne:** Der elektrische Gleichstrom, 3, Ergänzung, 2; Transformatoren, 1 *g*; Kleines elektrotechnisches Praktikum, 3 oder 6, Großes elektrotechnisches Praktikum, tägl.; Wissenschaftliche Arbeiten, tägl.; Kolloquium über angewandte Physik (mit Dessauer), 1 *g*. — **Dessauer:** Physik der Röntgenstrahlen mit Berücksichtigung ihrer medizinischen Anwendung, 1½; Dosimetrie der Röntgenstrahlen, 1; Kolloquium für medizinische Physik: Lektüre und Besprechung neuerer Arbeiten und Probleme des Gebietes, 2; Wissenschaftliche Arbeiten für Fortgeschrittenere, tägl. — **Bestelmeyer:** Magnetismus, 1. — **Gramberg:** Ausgewählte Beispiele aus der technischen Thermodynamik, 2 *g*. — **Linke:** Allgemeine Meteorologie, 2; Die Stratosphäre, 1 *g*; Selbständige Arbeiten Fortgeschrittener, 4 *g*. — **Gutenberg:** Die physikalischen Konstanten im Erdinnern, 1. — **Stüve:** Dynamik der Atmosphäre, 2; Darstellende Geometrie für Meteorologen, 1; Seminar über synoptische Meteorologie, 2; Geophysikalisches Kolloquium (mit Gutenberg), 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, 4. — **Mügge:** Erdmagnetismus und Polarlicht, 2. —

Bergakademie Freiberg. **Brion:** Elektrotechnik, 3; Elektrotechnisches Praktikum, 2; Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum, 2; Physikalisches Repetitorium, 1; Elektrotechnisches Kolloquium, 1. — **Aeckerlein:** Experimentalphysik des Atoms, 1; Praktikum zu Elektrotechnik und Radioaktivität, 3. — **Papperitz:** Aktuelle Probleme der mathematischen Physik, 1. —

Universität Freiburg i. Br. **Mie:** Experimentalphysik II: Elektrizität, Optik, 5; Physikalische Übungen, 6, für Fortgeschrittene (mit Kast), halbtägig; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, ganztägig; Die Diracsche Theorie des Elektrons, 2; Physikalisches und physikalisch-chemisches Kolloquium (mit v. Hevesy), 2 *g*. — **Kast:** Experimentalphysik IIIb: Atomphysik, 3; Spezielle Atomphysik, 1. — **Bühl:** Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik, 2; Einführung in die Photographie, mit Übungen, 3. — **Koenigsberger:** Optik, mit Übungen, 5; Einführung in die Quantentheorie, 1; Geoelektrik, 1 *g*; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, ganztägig. — **Cohn:** Analytische Mechanik, 3. — **Hammer:** Elektrizität in Gasen, 1. — **Lyon:** Photographische Meßmethoden, 1. —

Universität Freiburg (Schweiz). **Joye:** Experimentalphysik, 5, Ergänzungen, 2, Repetitorium, 1; Praktische physikalische Übungen, 3; Physikalisches Laboratorium, 4, für Anfänger, 18, für Fortgeschrittene und Untersuchungsarbeiten tägl. außer Montag. — **Brasey:** Theoretische Einleitung zu den Übungen im Physikalischen Laboratorium, 1. —

Universität Gießen. **N. N.:** Experimentalphysik II, 5; Physikalisches Praktikum (mit Cermak), 6 und 3; Leitung selbständiger physikalischer Arbeiten (mit Cermak), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Jaffé und Cermak), 14tägig, 2. — **König:** Übungen und Demonstrationsversuche und Behandlung einfacher theoretischer Hausaufgaben (mit Cermak), 14tägig, 2 *g*; Meteorologisches Kolloquium (mit Fromme und Klute), 14tägig, 2. — **Jaffé:** Molekulartheorie, 4; Theorie der Wärmestrahlung, 1; Übungen zur theoretischen Physik, 1 *g*; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Cermak:** Höhere Experimentalphysik: Wellenlehre und Akustik, 1; Handfertigkeitspraktikum, 3. — **Uller:** Elektrische Schwingungen und Radiotechnik, 2; Technische Festigkeitslehre, 1; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten. — **Lihotzky:** Geometrische Optik im Rahmen der Physik, 1; Photographische Optik, 1. — **Fromme:** Allgemeine Meteorologie und Klimatologie, 2. —

Universität Göttingen. **Franck:** Physikalisches Praktikum für Physiker und Mathematiker, 7; Physikalisches Praktikum für Mediziner und Naturwissenschaftler, 4; Physikalisches Seminar (mit Born), 2 *g*; Physikalisches Kolloquium (mit Born, Pohl und Reich), 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Born:** Relativitätstheorie, 4; Seminar über die Struktur der Materie (mit Hilbert), nach Vereinbarung. — **Pohl:** Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Hertz:** Einführung in die theoretische Physik, 4; Kausalitätsprinzip und Physik, 2; Physikalische Übungen, 1. — **Nordheim:** Kinetische Theorie der Materie, 5. — **Sommer:** Experimentelle Grundlagen der Quantentheorie, 1. — **Heitler:** Quantentheorie der Atom- und Molekülstruktur, 2. — **v. Hippel:** Neuere Fragen aus der Strukturphysik fester Körper, 1. — **Schuler:** Mechanik, 4, Übungen, 2. — **N. N.:** Mechanikpraktikum für Anfänger, nach Vereinbarung; Statik unbestimmter Systeme, 2. — **Cario:** Physikalisches Proseminar (mit Sponer), 2. — **Reich:** Ausgewählte Kapitel aus der angewandten Elektrizität mit Experimenten, 2; Elektro-

Digitized by Google

physikalisches Praktikum, 3; Seminar über angewandte Elektrizität, 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiet der angewandten Elektrizität, tägl. — **Betz:** Tragflügel und Flügelräder, 2; Besprechung von Fragen der angewandten Mechanik (mit Schuler), 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Hydro- und Aerodynamik, tägl. — **Angenheister:** Geophysik II: Erdfigur, Schwere, Erdmagnetismus, 2; Meteorologie: Dynamik der Atmosphäre, Wetter, 1 *g*; Geophysikalisches Seminar, 1 *g*; Geophysikalisches und meteorologisches Praktikum, 3 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. *g*. —

Universität Graz. **Benndorf:** Experimentalphysik: Elektrizitätslehre, 3; Physikalisches Rechnen, 2; Physikalische Übungen für Anfänger I (mit Rumpf), 6, II, 9; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. außer Sonnabend *g*; Besprechung physikalischer Fragen (mit Radakovic und Hess), 2 *g*. — **Hess:** Experimentalphysik I, 5. — **Rumpf:** Experimentelle Untersuchungen neuerer elektrischer Probleme, 2. — **Rosenberg:** Methodik des Unterrichtes in der Mathematik und darstellenden Geometrie, 2; Übungen in der Anstellung physikalischer Schulversuche, 3. — **Radakovic:** Wärmelehre, 5; Seminar für theoretische Physik, 2 *g*. — **Wegener:** Allgemeine Meteorologie, 4; Meteorologisch-geophysikalische Besprechungen, 1. —

Technische Hochschule Graz. **Kohlrausch:** Physik I: Optik, 5, II: Wärmelehre, 3 und 5; Physikalisches Praktikum, 6. —

Universität Halle. **Hoffmann:** Experimentalphysik II, 4; Radioaktivität, 1; Physikalisches Kolloquium (mit Smekal), 2 *g*; Physikalisches Praktikum für Anfänger und Fortgeschrittene (mit Hanle), 6, für Landwirte und Pharmazeuten, 2, für Mediziner, 3; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten (mit Hanle), tägl. — **Smekal:** Atomphysik und Quantenoptik, 4; Kohäsion der Festkörper, 1; Seminar der theoretischen Physik: Anwendungen der statistischen Mechanik, 2 *g*; Anleitung zu selbständigen theoretischen und experimentellen physikalischen Arbeiten, tägl. — **Hanle:** Spektroskopie mit Übungen, 2; Lumineszenzerscheinungen, 1; Physikalisches Proseminar, 14tägig, 2 *g*. —

Universität Hamburg. **Koch:** Experimentalphysik II: Wärme, Elektrizität, 4; Physikalisches Praktikum (mit Goos, Minkowski und L. Müller), 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Lenz, Möller und Stern), 2. — **Lenz:** Statistische Wärmelehre, mit Übungen, 4; Theoretisch-physikalisches Vortragsseminar (mit Stern und Jordan), 2. — **Gordon:** Die partiellen Differentialgleichungen der Physik, 2. — **Jordan:** Einführung in die Theorie der Spektren, 1. — **Minkowski:** Absorption und Dispersion, 2. — **Goos:** Photometrie, 1. — **Estermann:** Physikalisches Proseminar (mit Jordan und Minkowski), 1½; Das Atom, 2. — **Jensen:** Polarlicht, 1; Die Bedeutung der Wasserdampfkondensation für die atmosphärische Optik, 1; Neuere Untersuchungen über das Polarlicht, 1; Kosmophysikalisches Kolloquium, 2. — **Salzmann:** Glasblasen, 4. — **Wigand:** Allgemeine Meteorologie, 2; Meteorologisches Praktikum, 4; Meteorologisches Vortragsseminar, 14tägig, 2; Aerophysikalische Forschungsarbeiten, halb- oder ganztägig; Geophysikalisches Kolloquium (mit Schulz, Tams und Kuhlbrodt), 14tägig, 1½. — **Tams:** Erdmagnetismus, 2; Seismische Übungen, 2. — **Kuhlbrodt:** Allgemeine Klimatologie, 1. — **L. Müller:** Anleitung zur Ausführung von physikalischen Schulversuchen, 2. —

Technische Hochschule Hannover. **Precht:** Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum, 4 und 6; Arbeiten im physikalischen Laboratorium für Fortgeschrittene, ganz- und halbtägig; Physikalisches Kolloquium (mit Herweg und Fues), 2. — **Fues:** Theoretische Physik, 3, Übungen, 2; Sondergebiete der Physik, 2; Seminar über Fragen der neueren Physik, 2; Grundzüge der höheren Mathematik für Chemiker I und II, 2. — **Seilkopf:** Allgemeine Meteorologie und Aerologie, 2. — **Herweg:** Drahtlose Telegraphie und Telephonie I, 2; Photographie I, 1; Hochfrequenzpraktikum, 4 und 3; Arbeiten im Hochfrequenzlaboratorium für Fortgeschrittene, 6 und 2. — **Hase:** Ausgewählte Kapitel der Temperaturmeßtechnik, 1; Temperaturmeßtechnische Übungen, 2. —

Universität Heidelberg. **Lenard:** Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärmelehre, 4; Physikalisches Praktikum (mit Becker und Schmidt), 6; Physikalisches Seminar und theoretisch-physikalische Übungen (mit Becker), 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten im physikalischen und radiologischen Institut (mit Becker und Schmidt), tägl. außer Sonnabend. — **Becker:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4; Geophysik, 1. — **Schmidt:** Radiologie: Korpuskularstrahlung, 2. — **Strecker:** Einführung in die technische Physik, 1. —

Landwirtschaftliche Hochschule Hohenheim. **Back:** Experimentalphysik, einschließlich Meteorologie und Klimatologie I, 4; Das physikalische Weltbild in alter und neuer Zeit, 14tägig, 1 *g*; Physikalische Übungen, 2; Physikalische und meteorologische Arbeiten für Vorgeschrittene, nach Vereinbarung, *g*. —

Universität Innsbruck. **Lerch:** Experimentalphysik (mit Tagger), 5; Physikalisches Praktikum für Lehramtskandidaten, 6; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, 10 *g*. — **March:** Physikalische Optik, 3; Geometrische Optik, 2; Übungen im mathematisch-physikalischen Seminar, 2 *g*. — **Sonvico:** Wechselstromtechnik, 2 *g*. — **Wagner:** Einführung in die Geophysik, 4; Meteorologische Instrumente, Methoden zur Verarbeitung des Beobachtungsmaterials, 1; Wissenschaftliche Arbeiten Fortgeschrittener, 10 *g*. —

Universität Jena. **Wien:** Experimentalphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Optik, 4; Physikalisches Praktikum (mit Hanle), 6, 4 und 3, für Fortgeschrittene (mit Joos und Hanle), 10; Leitung physikalischer Spezialaufgaben (mit Auerbach, Straubel, Joos und Hanle), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Esau, Joos und Jentzsch), 2 *g*. — **Hanle:** Experimentalphysik für Fortgeschrittene IV: Elektrizitätslehre, 2. — **Auerbach:** Mechanik der festen, flüssigen und gasigen Körper, 3; Die Grundbegriffe der modernen Naturlehre. — **Joos:** Theorie des Lichts, 3, Übungen (mit Wessel), 1; Atomistik der elektrischen

Digitized by Google

Vorgänge, 2; Vortragsseminar für höhere Semester (mit Wessel), 1 *g*; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten, tägl. — **Wessel:** Vektorrechnung, mit Übungen, 2. — **Esau:** Hochfrequenztechnik, 3; Neuere Methoden der Materialprüfung, 1; Kraftmaschinen für Landwirte, 1; Technisch-physikalisches Praktikum, 3; Großes technisch-physikalisches Praktikum, tägl.; Technisch-physikalisches Seminar, 2 *g*. — **Bauersfeld:** Neuere Probleme der angewandten Mechanik, 1. — **Jentzsch:** Geometrische Optik, 2; Einführung in die wissenschaftliche Mikroskopie, mit Übungen, 2; Praktikum der optischen Untersuchungsmethoden, 3; Leitung selbständiger Arbeiten, tägl.; Optisches Seminar, 14tägig, 2. — **Siedentopf:** Geschichte des Mikroskops, 1. — **Köhler:** Projektion und Projektionsapparate, 1. — **Sieberg:** Erdbeben, 1; Erdbebenkundliches Praktikum, *g*. — **Meisser:** Erdmagnetismus und Luftelektrizität, 1.— **Hecker:** Geophysikalisches Praktikum: a) Einführung in die Instrumentenkunde der geophysikalischen Aufschließungsmethoden (mit Meisser), 2, b) Allgemeine geophysikalische Untersuchungsmethoden, 2 *g*. —

Technische Hochschule Karlsruhe. **Gaede:** Physik I A, 2, II A, 2; Physikalisches Laboratorium, 6 und 3; Optisches Laboratorium für Vorgeschrittene (mit Riede), nach Vereinbarung; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Peppler:** Klimatologie, 2; Populäre Witterungskunde und ihre Anwendung auf das praktische Leben, 1; Meteorologische Übungen I und II, 2 und 4; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Riede:** Technische Optik B: Wellen- und Strahlungslehre, 2. — **Braunbek:** Theoretische Physik B, 2. —

Universität Kiel. **Zahn** (i. V.): Experimentalphysik: Elektrizität und Optik, 4; Röntgenstrahlen, 1 *g*; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Vorgeschrittene, 8; Forschungsarbeiten (mit Kossel), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Kossel, Gerthsen), 1½ *g*; Ergänzungen zur Experimentalphysik, 2. — **Kossel:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4, Übungen, 1; Kolloquium über neuere Arbeiten aus der theoretischen Physik (mit Gerthsen), 1 *g*. — **Martienssen:** Elastizitätstheorie und Hydrodynamik, 3. — **Schmidt:** Anleitung zu physikalischen Schülerübungen, 1. — **Gerthsen:** Korpuskularstrahlen, 2. —

Universität Köln. **Rinkel:** Experimentalphysik II: Elektrizität, Wärme, 4; Kleines physikalisches Praktikum, 7; Großes physikalisches Praktikum, 28. — **Försterling:** Elektrodynamik, 4; Wissenschaftliche Arbeiten im Institut für theoretische Physik, tägl.; Kolloquium über neuere physikalische Arbeiten (mit Rukop), 2 *g*. — **Rukop:** Technik und Anwendung der Glühelektroden, Wärmemeßtechnik, 4, Seminar, 1; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten, tägl. — **Wever:** Kristallstruktur, 1. — **Malsch:** Elektrische Meßmethoden und Meßinstrumente, 2. — **Lassen:** Die elektrische Durchschlagfestigkeit der festen, flüssigen und gasförmigen Isolatoren, 2. — **Falkenhagen:** Seminar zur Elektrodynamik, 2; Elektrolytische Lösungen, mit besonderer Berücksichtigung der Debyeschen Theorie, 1; Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 4. —

Universität Königsberg. **Kaufmann:** Experimentalphysik II: Elektrizitätslehre, 4; Physikalisches Praktikum (mit Gans), 6 und 3; Physikalisches Kolloquium (mit Gans und Kretschmann), 2 *g*; Physikalisches Proseminar (mit Gans und Kretschmann), 2 *g*. — **Gans:** Atomphysik, 4; Übungen zur theoretischen Physik, 1 *g*; Experimentelle und theoretische physikalische Arbeiten, für Fortgeschrittene, ganztägig. — **Steinke:** Experimentalphysik II: Elektrizität, 2, Übungen, 2; Wechselströme, 14tägig, 2. — **Kretschmann:** Wärmelehre, 4, Übungen, 1 *g*. — **Stuart:** Physikalische Meßmethoden: Theoretische Ergänzungen zum Praktikum, 1; Molekülbau, 1. — **Errulat:** Die atmosphärische Zirkulation, 2; Besprechung geophysikalischer und meteorologischer Arbeiten, 2 *g*. —

Universität Leipzig. **Debye:** Experimentalphysik II: Licht, Magnetismus, Elektrizität, 5; Höhere Physik, experimentelle und mathematische Ergänzungen zur allgemeinen Experimentalphysik, 1; Physikalisches Praktikum (mit Möbius und Kämpf), 3, 6 oder 9, für Mediziner, Veterinärmediziner, Zahnärzte und Pharmazeuten (mit Möbius und Kämpf), 3, für Fortgeschrittene (mit Marx, Schiller, Karolus, Möbius und Kämpf), 9; Selbständige physikalische Arbeiten (mit Marx, Schiller, Karolus, Möbius und Kämpf), tägl.; Seminar über die Arbeiten des Instituts, 2 *g*. — **Heisenberg:** Optik, 4, Übungen, 1 *g*; Seminar über die Struktur der Materie (mit Hund), 2 *g*; Selbständige theoretisch-physikalische Arbeiten (mit Hund und Schmidt), tägl. — **Hund:** Theorie des Molekelbaues, 3, Übungen, 1 *g*. — **Marx:** Neuere Entwicklung der Radioaktivitätsforschung, 2; Radiologisches Praktikum, 2. — **Schiller:** Hydro- und Aerodynamik, 2. — **Karolus:** Drahtlose Telegraphie, 2, Übungen, 3. — **Möbius:** Atombau und Spektrallinien, 2. — **Kämpf:** Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 1. — **Schmidt:** Theorie der Schwingungen materieller Systeme: Einführung in die gewöhnlichen und partiellen Differentialgleichungen der Mechanik, 3; Ergänzungen zur Vektor- und Tensoranalyse, 1. — **Weickmann:** Einführung in Erdmagnetismus und Luftelektrizität, das Polarlicht, die Höhenstrahlung, 2; Neuere Methoden der Erdbebenforschung, angewandte Seismik, die Beschaffenheit des Erdinnern, 2 *g*; Arbeiten im Geophysikalischen Institut, tägl. *g*; Geophysikalisches Praktikum, 3; Geophysikalisches Kolloquium, 2 *g*. —

Universität Marburg. **Grüneisen:** Experimentalphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Optik, 5; Physikalisches Kolloquium, 2 *g*; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Tomaschek), 6, für Mediziner, 3, für Fortgeschrittene: Leitung wissenschaftlicher Arbeiten (mit Schulze und Tomaschek), ganztägig. — **Schulze:** Strahlungs- und Quantentheorie, 5; Einführung in die theoretische Physik: Elektrizität, Optik, 2; Theoretisch-Physikalisches Seminar, 2 *g*. — **Tomaschek:** Atomphysik I, 2. — **Berek:** Einführung in die Theorie des Mikroskops, einschließlich der Ultramikroskopie, mit Demonstrationen, 1; Praktische Anwendungen der Kristalloptik, mit Demonstrationen, 1. —

Universität München. **Gerlach:** Experimentalphysik II: Elektrizität, Optik, 5; Physikalische

Digitized by Google

Übungen, 4 oder 8; Anleitung zu selbständigen Arbeiten für Geübtere, tägl.; Übungen für Fortgeschrittene, ganztägig. — **Sommerfeld:** Analytische Mechanik, 4, Übungen, 2; Seminar, 2 *g*. — **Schmauss:** Meteorologie I, 4, Seminar, 1 *g*. — **Graetz:** Einleitung in die theoretische Physik I, 4. — **Rüchardt:** Höhere Experimentalphysik I: Ausgewählte Kapitel aus der Mechanik, Hydro- und Aerodynamik, 1½; Seminar über neuere Arbeiten auf dem Gebiete der Experimentalphysik (mit Kirchner), 1½ *g*. — **Kirchner:** Physikalische Schwankungserscheinungen, mit Demonstrationen, 1; Einführung in die neuere Atomphysik, 1. — **Ott:** Spezielle Relativitätstheorie, 2. —

Technische Hochschule München. Zenneck: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, Optik, Magnetostatik, Elektrostatik, 6; Physikalisches Praktikum, 4 oder 8, für Fortgeschrittene (mit Kulenkampff), halbtägig; Wissenschaftliche physikalische Arbeiten (mit Kulenkampff), ganztägig. — **v. Angerer:** Experimentalphysik für Fortgeschrittene II: Elastizität, Wärme, Optik, 2. — **Fischer:** Grundzüge der Physik I: Mechanik, Akustik, Wärmelehre, 3; Elektron- und Atombau, mit Versuchen, 2; Praktisch-physikalische Übungen, 4; Einführung in die wissenschaftlichen Methoden der Physik: Anleitung zu selbständigen Arbeiten, 8. — **Emden:** Physik der Atmosphäre I: Mechanik, Thermodynamik, 2; Meteorologie und Klimatologie, 2. — **Kulenkampff:** Der kristalline Aufbau der festen Körper, 1. — **Kühl:** Physiologische Optik, 2. — **Huber:** Das Wetter als Ergebnis der Zirkulation der Atmosphäre, 1; Die klimatischen Verhältnisse Bayerns mit besonderer Berücksichtigung des Alpengebiets, 1. — **Knoblauch:** Ausgewählte Kapitel der technischen Thermodynamik, 2; Technisch-physikalisches Praktikum, 4; Anleitung zur Ausführung wissenschaftlicher Arbeiten auf dem Gebiet der technischen Physik, halb- oder ganztägig. — **Reiher:** Spezielle Probleme der Schalltechnik, mit Besichtigung industrieller Anlagen, 14tägig, 1; Entwerfen technisch-physikalischer Apparate, 14tägig, 1. — **Nusselt:** Gesetze der Wärmeströmung, 3. —

Universität Münster. Schmidt: Experimentalphysik: Elektrizität und Optik, 5; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Durau), 3 und 6, für Mediziner, 3, für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches Seminar (mit Durau), 14tägig, 2 *g*. — **Kratzer:** Mechanik, 4, Übungen, 2; Statistische Mechanik, 3; Theoretisch-physikalisches Seminar, 2 *g*; Das Wetter, 1 *g*. — **Siemens:** Einführung in die Maxwellsche Theorie der Elektrizität, 2 *g*. — **Durau:** Röntgenstrahlen, mit Demonstrationen, 1.—

Technische Hochschule Prag. Tuma: Physik: Reine Mechanik, 5 und 3; Technische Physik, 3; Physikalisches Praktikum, 3 und 6. — **Lichtenecker:** Quantentheorie und Atomphysik, 2. — **Körner:** Wärmelehre der Gase, 2. —

Universität Rostock. Füchtbauer: Experimentalphysik: Wärme, Elektrizität, 4; Physikalische Übungen, 8; Wissenschaftliche Arbeiten, tägl.; Physikalisches Seminar: Kolloquium, 14tägig, 1½ *g*. — **N. N.:** Thermodynamik, mit Übungen, 4. — **Falckenberg:** Allgemeine Meteorologie, 1; Meteorologisches Kolloquium, 14tägig, 2; Meteorologisches Praktikum für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, tägl. — **Waibel:** Elektrizitätsdurchgang durch Gase, 1. — **Kunze:** Elementare Atomtheorie, 1. — **Weizel:** Einführung in die kinetische Gastheorie, 1. —

Technische Hochschule Stuttgart. Regener: Physik I: Experimentalmechanik einschließlich Akustik, 3; III: Elektrizität I, 3; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3, für Fortgeschrittene, 6; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Ewald), 1½. — **Braunbek:** Physikalische Messungen (zur Einführung in das physikalische Praktikum), 2; Der elektrische Durchbruch, 2. — **Ewald:** Theoretische Physik III: Elektrodynamik, 6; Probleme der Kristallphysik und -chemie, 1; Anleitung zu Arbeiten auf dem Gebiete der theoretischen Physik, nach Vereinbarung; Seminar für Atomphysik, 1½. — **Glocker:** Röntgentechnik, 2; Röntgenpraktikum für Anfänger, 3, für Fortgeschrittene, 3; Übungen zur Materialprüfung mittels Röntgenstrahlen, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten im Röntgenlaboratorium, ganztägig. — **Dehlinger:** Aufbau und Technologie kristallener Stoffe: Metallphysik, 1. —

Universität Tübingen. Geiger: Experimentalphysik: Magnetismus, Elektrizität, Wärme, 5; Wärmestrahlung, 2; Physikalische Übungen für Anfänger, 2, für Mediziner, 3, für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches Seminar, 1 *g*; Wissenschaftliche Untersuchungen (mit Schütz), ganztägig; Physikalisches Kolloquium, 2 *g*. — **Schütz:** Höhere Experimentalphysik, 2. — **Landé:** Theoretische Optik, 4; Quantentheorie des Lichts, 1. —

Hochschule für Landwirtschaft und Brauerei Weihenstephan. Frank: Experimentalphysik I: Mechanik, Wärme, Elektrizität I, 4; Angewandte Physik I, 3; Physikalische Übungen, 2 und 4; Übungen in Hochfrequenztechnik: Radiotechnik, 1; Witterungskunde, 1. —

Universität Wien. Jäger: Mechanik und Akustik, 3; Besprechung neuerer Arbeiten, 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. *g*. — **Meyer:** Radioaktivität, 3; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener im Radiuminstitute, tägl. *g*. — **Ehrenhaft:** Experimentalphysik, 5, Theoretische Ergänzungen, 1 *g*, Demonstrationsergänzungen, 1 *g*; Seminar, 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. *g*. — **Schweidler:** Experimentalphysik, 5, Demonstrationsergänzung, 1 *g*; Mittelschul-Experimentier-Praktikum für Lehramtskandidaten, 6; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. *g*. — **Dittler:** Die physiko-chemischen Grundlagen der Mineralogie und Petrographie, 5; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten für Vorgeschrittene, ganztägig *g*; Einführung in den Gebrauch des Polarisationsmikroskops, mit Übungen (mit Michel), 2. — **Thirring:** Theorie der Elektrizität, 5; Die Grundlagen der Quantenmechanik, 1; Seminar für theoretische Physik, 1 *g*; Proseminar für theoretische Physik, 1 *g*. — **Haschek:** Experimentalphysik, 5; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 5, für Vorgeschrittene, 12; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Kottler:** Der Aufbau der Materie, 5. — **Przibram:** Experimentelle Atomistik, 3. — **Haas:** Thermodynamik, 1. — **Lampa:** Das Wesen physikalischer Erkenntnis, 2. — **Flamm:** Partielle Differentialgleichungen der Physik I, 3. — **Konstantinowsky:** Die Physik des Starkstromkabels II, 1. — **Kirsch:** Radioaktivität

Digitized by Google

der Erde, 2. — **Stetter:** Elektrizitätsbewegung in Metallen, 1. — **Mattauch:** Ausgewählte Kapitel aus der experimentellen Quantenphysik, 1. — **Exner:** Theoretische Meteorologie, 3; Besprechung neuerer Arbeiten aus Meteorologie und Geophysik (mit Conrad), 2 *g*. — **Conrad:** Allgemeine Klimatologie III (Schluß), 2. — **Schedler:** Erdbebenkunde: Seismologie, 1. —

Technische Hochschule Wien. Mache: Physik: Optik, Wärmelehre, 2; Elektrizität und Magnetismus, 3; Physikalisches Praktikum II, 30 und 4. — **Flamm:** Physik: Physikalische Optik, 2; Geometrische Optik, 2; Einheitliche Feldtheorie der Gravitation und Elektrizität, 1; Partielle Differentialgleichungen der Physik, 3. — **Aigner:** Physik, 3 und 2; Elektroakustik und Hochfrequenztechnik, 2. — **v. Hofe:** Über Fernrohre, 2. — **Bauer:** Rechenmethoden der mathematischen Physik, 2; Das periodische System der Grundstoffe, 1. — **Schmidt:** Wetter- und Klimalehre, 1½. —

Universität Würzburg. Harms: Experimentalphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Optik, 4; Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler und Mathematiker, 6, für Fortgeschrittene, halbtägig; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Ott:** Optik, 4, Übungen, 1 *g*; Kinetische Theorie der Materie, einschließlich Statistik, 2; Einführung in die Quantenphysik II, 1. —

Universität Zürich. Meyer: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärme, 5, Seminar, 2 *g*, Ergänzung, 1; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3½, für Vorgerücktere, halbtägig, Ausführung selbständiger wissenschaftlicher Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Wentzel), 2 *g*. — **Wentzel:** Mechanik der Punktsysteme und der starren Körper, 4, Übungen, 1 *g*; Ausgewählte Probleme der Quantentheorie, 2; Seminar für theoretische Physik, 2 *g*. — **Ratnowsky:** Vektor- und Tensoranalysis II: Tensoranalysis, 2. — **Bär:** Übungen im Demonstrieren von Schulexperimenten, 2; Wärmestrahlung, 1. —

Technische Hochschule Zürich. Scherrer: Physik I, 4, Repetitorium, 1; Elektronentheorie, 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Tank), 4, 8, für Vorgeschrittene, 4, 8, 12 und 24; Physikalisches Kolloquium (mit Pauli und Tank), 2; Leitung wissenschaftlicher Arbeiten, 8, 12 und 24. — **Pauli:** Kinetische Theorie der Wärme und Quantenstatistik, 3, Übungen, 1; Relativitätstheorie für Fortgeschrittene, 2; Wissenschaftliche Arbeiten in theoretischer Physik, 12 und 24. — **Tank:** Experimentalphysik II, 4, Repetitorium, 1; Drahtlose Telegraphie I, 2; Wissenschaftliche Arbeiten in Physik, 8, 12 und 24; Radiotechnisches Praktikum, 8, 12 und 24. — **Ackeret:** Aerodynamik I, 2. — **Kienast:** Potentialtheorie, 2. — **Lehmann:** Wetter- und Klimalehre mit Rücksicht auf die bodennahe Luftschicht, 2; Afrika, 2; Allgemeine Meteorologie mit Rücksicht auf das Flugwesen, 1. — **Rüst:** Photographie I, 2; Mikrophotographie, 1; Photographisches Praktikum, 2. — **Weyl:** Funktionentheorie, 4; Neuere Entwicklung der Relativitätstheorie, 1; Mathematisches Seminar (mit Plancherel und Polya), 2. —

Berichtigung

zu der Arbeit „Über den Bau eines großen Magneten" von A. Glaser. Diese Zeitschr. **30**, 472—477, 1929.

In Figur 2 der Baubeschreibung ist ein Fehler unterlaufen. Es wurde dort fälschlich ein Maßstab angegeben. Die Figur ist lediglich eine Ansichtsskizze ohne Maßstab. Die genauen Maße der einzelnen Teile können nur aus den Teilblättern entnommen werden, die in dem Bauplan enthalten sind, welcher bei den in der Arbeit zitierten Stellen erhältlich ist.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Privatdozent für anorganische Chemie, insbesondere Bodenkunde und Mineralanalyse an der Technischen Hochschule Hannover Dr. Wilhelm Geilmann zum a. o. Professor daselbst, der Privatdozent an der Universität München Dr. Clemens Schöpf zum ord. Professor für organische Chemie an der Technischen Hochschule daselbst, der Privatdozent für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule Hannover Dr. Wilhelm Klemm zum nichtbeamteten a. o. Professor daselbst.

Ehrung: Der ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität München Geheimrat Dr. Arnold Sommerfeld wurde zum auswärtigen Mitglied der Accademie dei Lincei in Rom gewählt.

Abgelehnte Berufung: Dr. Lüppo-Cramer in Frankfurt hat die (**30**, 432, 1929 gemeldet) Berufung an die Technische Hochschule Wien abgelehnt.

In den Ruhestand: Der ord. Professor der organischen Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt Dr. Hermann Finger und der ord. Professor der Chemie an der Universität Gießen Geh. Hofrat Dr. Karl Elbs.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der pharmazeutischen Chemie an der Technischen Hochschule Braunschweig Geh. Medizinalrat Dr. Heinrich Beckurts, der ord. Professor für anorganische und Kolloid-Chemie an der Universität Göttingen Dr. Richard Zsigmondy, der frühere ord. Professor der Chemie an der Universität Manchester (vorher Privatdozent an der Universität München) Dr. William Henry Perkin.

Angebote.

Gesucht wird ein

Experimentalphysiker

mit vielseitiger und sicherer Beherrschung der physikalischen Arbeitsmethoden als Assistent für Forschungsarbeiten (Dahlem).

Zuschriften unter **S. H. 20** an den Verlag dieser Zeitschrift erbeten.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig

Digitized by Google

Physics Lib.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 15.70 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 11.20, im Ausland $ 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Bücherseudungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 20. Ausgegeben am 15. Oktober 1929. Nr. 792. Printed in Germany. 30. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

A. E. Brodsky, Über den Potentialsprung: Metall-Lösung. S. 665—669.

E. Lange und J. Meixner, Zur Individualität der integralen Verdünnungswärmen starker Elektrolyte. S. 670—678.

R. G. Loyarte, Über eine neue Form quantifizierter Energie im Quecksilberatom. S. 678 bis 687.

S. P. Żebrowski, Spektrographische Untersuchung des Koronaeffekts. Hierzu Tafel XIII—XV. S. 687—692.

R. Reinicke, Über eine einfache Möglichkeit der anschaulichen Darstellung der Röntgenniveaus durch ein flächenzentriert-kubisches Raumgitterschema. S. 693—697.

G. I. Pokrowski, Über die Helligkeitsverteilung am Himmel. S. 697—700.

Vorträge und Diskussionen der Theoretisch-physikalischen Konferenz in Charkow (19.—25. Mai 1929).

P. Jordan, Der gegenwärtige Stand der Quantenelektrodynamik. S. 700—712.

J. Frenkel, Einige Bemerkungen zur Elektronentheorie der Metalle. S. 713.

W. Heitler, Die Quantentheorie der Valenz. S. 713—716.

J. Frenkel, Zur Heitler-Londonschen Theorie der homoöpolaren Moleküle (nachträgliche Bemerkung). S. 716—717.

G. Gamow, Über die Struktur des Atomkernes. S. 717—720.

Besprechungen:

M. Planck, Einführung in die theoretische Physik. I. Band: Einführung in die allgemeine Mechanik. S. 720.

M. Planck, Einführung in die theoretische Physik. III. Band: Einführung in die Theorie der Elektrizität und des Magnetismus. S. 720.

Tagesereignisse. S. 720.

Personalien. S. 720.

Angebote. S. 720.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Digitized by Google

POLARE MOLEKELN

VON

PROF. DR. P. DEBYE

Direktor des Physikalischen Instituts der Universität Leipzig

Die erste zusammenfassende Darstellung über die elektrischen Eigenschaften der Moleküle

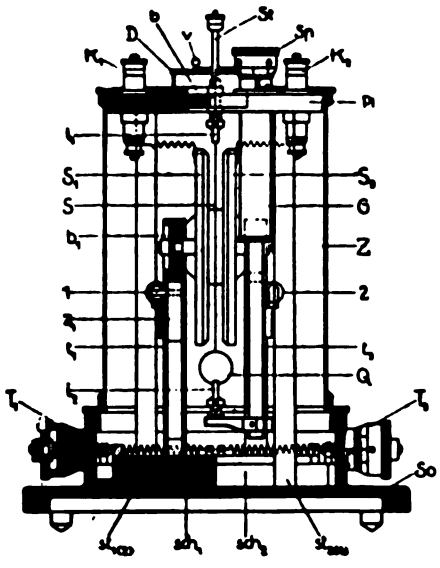
Aus dem Vorwort: Die einfachste elektrische Größe, die ein geladenes Molekül charakterisiert, ist seine Ladung; die Verfolgung der geladenen Molekeln, der Ionen in allen ihren Äußerungen führt durch weit ausgedehnte Gebiete der Physik und der physikalischen Chemie. Haben wir es mit neutralen Molekeln zu tun, so ist die einfachste elektrische Größe, die für diese charakteristisch ist, das Dipolmoment. Es ist viel weniger beachtet, daß auch dieses Moment eine Molekularkonstante darstellt, deren Kenntnis für das Verständnis mancher Erscheinungen von besonderer Wichtigkeit ist. Inzwischen erschienene Arbeiten über die Lokalisierung der Dipolmomente im Molekül und über den polaren Charakter der verschiedenen Bindungen sind berücksichtigt. Ein besonderes Kapitel geht auf die Polarität und ihre Zusammenhänge mit der chemischen Struktur ein. Die Darstellung wird durch reichliches Zahlenmaterial ergänzt, ferner durch eine Tabelle, die alle bekannt gewordenen Dipolmomente enthält. Der wellenmechanische Teil des Buches behandelt auch die polaren Eigenschaften vom Standpunkte der Quantentheorie.

VIII und 200 Seiten mit Register. Oktav
Broschiert RM 14.—, Ganzleinen RM 15.50

VERLAG S. HIRZEL / LEIPZIG C 1

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923. Seite 166—170

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 20 — 15. Oktober 1929 — 30. Jahrgang

Redaktionsschluß für Nr. 22 am 1. November 1929.

INHALT:

Originalmitteilungen:

A. E. Brodsky, Über den Potentialsprung: Metall-Lösung. S. 665.

E. Lange u. J. Meixner, Zur Individualität der integralen Verdünnungswärmen starker Elektrolyte. S. 670.

R. G. Loyarte, Über eine neue Form quantifizierter Energie im Quecksilberatom. S. 678.

S. P. Žebrowski, Spektrographische Untersuchung des Koronaeffekts. Mit den Tafeln XIII, XIV und XV. S. 687.

R. Reinicke, Über eine einfache Möglichkeit der anschaulichen Darstellung der Röntgenniveaus durch ein flächenzentriert-kubisches Raumgitterschema. S. 693.

G. I. Pokrowski, Über die Helligkeitsverteilung am Himmel. S. 697.

Vorträge und Diskussionen der theoretisch-physikalischen Konferenz in Charkow (19.—25. Mai 1929).

P. Jordan, Der gegenwärtige Stand der Quantenelektrodynamik. S. 700.

J. Frenkel, Einige Bemerkungen zur Elektronentheorie der Metalle. S. 713.

W. Heitler, Die Quantentheorie der Valenz. S. 713.

J. Frenkel, Zur Heitler-Londonschen Theorie der homoöpolaren Moleküle. S. 716.

G. Gamow, Über die Struktur des Atomkernes. S. 717.

Besprechungen:

M. Planck, Einführung in die theoretische Physik. I. Allgemeine Mechanik. III. Elektrizität und Magnetismus. S. 720.

Tagesereignisse. S. 720.

Personalien. S. 720.

Angebote. S. 720.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über den Potentialsprung: Metall-Lösung.

Von A. E. Brodsky.

1. Nach Nernst wird das Potential einer metallischen Elektrode Π durch folgenden Ansatz bestimmt:

$$\Pi = \Pi_0 + \frac{kT}{ez_i} \ln c_i f_i , \qquad (1)$$

wo z_i die Valenz des stromliefernden i-ten Ion, f_i sein Aktivitätskoeffizient bei der Bruttokonzentration c_i (oder sein „Dissoziationsgrad" nach der klassischen Theorie), $\frac{k}{e} = \frac{R}{F}$ und Π_0 das Normalpotential, d. h. der Betrag von Π bei $c_i f_i = 1$.

Die Beschaffenheit der Lösung (das Lösungsmittel und die Konzentrationen des i-ten und der übrigen Ionen) übt einen starken Einfluß auf die Größe von Π. Dieser Einfluß wirkt sich in erster Reihe aus auf den Betrag des Aktivitätskoeffizienten f_i, kann aber auch die Größe von Π_0, d. h. die elektrolytische Lösungstension ändern. Diesen Einflüssen auf Π_0 kann die Nernstsche osmotische Theorie in ihrer üblichen Fassung keine Rechnung tragen. Diese Theorie entstand auf dem Boden der Theorien von Van t'Hoff und Arrhenius und ist von demselben Gültigkeitsbereich, wie die letzteren. Sie muß also jetzt durch die betreffenden elektrostatischen Ionenwirkungen ergänzt werden. Ein Versuch in dieser Richtung ist das Ziel vorliegender Arbeit, die sich auf die bekannte Theorie von Debye und Hückel begründet.

2. Es ist plausibel das Normalpotential Π_0 in zwei Summanden zu zerlegen[1]):

$$\Pi_0 = \Pi_0^0 + \Delta . \qquad (2)$$

Hier entspricht Π_0^0 der Arbeit der Abspaltung der i-ten Ionen im Inneren der Elektrode und ist von den Eigenschaften der Lösung unabhängig, während Δ der Austrittsarbeit der Ionen aus der Elektrode in die Lösung entspricht und von den beiden abhängt. Weiter unten wird diese Zerlegung strenger begründet.

Wie ich schon früher gezeigt habe[2]), führt eine elementare Rechnung zu dem Ausdruck: $\Delta = \frac{ez_i}{2Da_i}$ (D die DEK des Lösungsmittels und $2a_i$ die Dicke der Doppelschicht, welche gleich

1) L. Pissarjewsky, „Das Elektron in der Chemie der Lösungen" 1921 (russisch).

2) A. E. Brodsky, Zeitschr. f. phys. Chem. **121**, 25, 1926.

Digitized by Google

dem Ionendurchmesser gesetzt wurde). Es folgt also für (2):

$$\Pi_0 = \Pi_0^0 + \frac{e z_i}{2 D a_i}. \qquad (3)$$

An der gleichen Stelle habe ich einige experimentelle Tatsachen zur Begründung von (3) gebracht.

Eine genauere Rechnung muß der diffusen Struktur der elektrischen Doppelschicht Rechenschaft tragen. Im folgenden wird die betreffende Entwicklung nach der Methode von Debye und Hückel[1]) gebracht.

3. Es wird das chemische Potential des i-ten Ions in dem Metall durch ν und in der Lösung durch μ bezeichnet. Die Austrittsarbeit dieses Ions in die Lösung wird $\Pi e z_i$, also: $\nu - \mu = e z_i \Pi$. Das Potential μ kann in seinen klassischen (μ_k) und elektrostatischen (μ_e) Anteil zerlegt werden: $\mu = \mu_k + \mu_e$. Für den ersten ist nach Planck: $\mu_k = \varphi - kT \ln c_i$, wo $\varphi = f(p, T)$. Man bekommt schließlich:

$$\Pi = \frac{\nu - \varphi}{e z_i} - \frac{\mu_e}{e z_i} + \frac{kT}{e z_i} \ln c_i. \qquad (4)$$

In entsprechender Weise kann auch das thermodynamische Potential Φ zerlegt werden: $\Phi = \Phi_k + \Phi_e$. Da $\Phi = -T \int \frac{U}{T^2} dT$ und $\mu = -\frac{\partial \Phi}{\partial N_i}$ und da auch $U = U_k + U_e$, so kann μ_e aus folgenden zwei Gleichungen berechnet werden:

$$\Phi_e = -T \int \frac{U_e}{T^2} dT \quad \text{und} \quad \mu_e = -\frac{\partial \Phi_e}{\partial N_i}. \qquad (5)$$

Für das elektrische Potential des k-ten Ions auf seiner Oberfläche ergibt sich:

$$\Psi_k = \frac{e z_k}{D} \left(\frac{1}{a_k} - \frac{\chi}{1 + \chi a_k} \right)$$

oder:

$$\Psi_k = \frac{e z_k}{D a_k} \frac{1}{1 + \chi a_k} \qquad (a)$$

mit $$\chi = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{DkT} \sum_k n_k z_k^2}\,^{2}).$$

Für die elektrostatische Energie der Lösung gilt:

$U_e = \frac{1}{2} \sum_k N_k e z_k \psi_k$, also:

$$U_e = \sum_k N_k \frac{e^2 z_k^2}{2 D a_k} \frac{1}{1 + \chi a_k}. \qquad (b)$$

Dies in (5) eingesetzt, ergibt Φ_e und μ_e. Obwohl eine ähnliche Rechnung in den erwähnten Arbeiten von Debye und Hückel ausführlich durchgeführt ist, sei sie hier auch knapp dargestellt:

Durch Differenzieren von χ^2 aus (a) bekommt man: $2\chi \cdot d\chi = -\frac{4\pi e^2}{Dk} \sum_k n_k z_k^2$

und mit (b):

$$-\frac{U_e}{T^2} dT = \sum_k N_k \frac{z_k^2 k T}{4\pi a_k \sum_k n_k z_k^2} \cdot \frac{\chi \cdot d\chi}{1 + \chi a_k}.$$

Da:

$$\int \frac{\chi \cdot d\chi}{1 + \chi a_k} = \frac{\chi}{a_k} - \frac{1}{a_k^2} \ln (1 + \chi a_k),$$

so wird

$$\Phi_e = -T \int \frac{U_e}{T^2} dT$$

$$= \sum_k N_k \frac{z_k^2 k T \chi^2}{4\pi a_k \sum_k n_k z_k^2} \left[\frac{1}{\chi a_k} - \frac{1}{(\chi a_k)^2} \ln (1 + \chi a_k) \right]$$

und wiederum (a) eingesetzt:

$$\Phi_e = \sum_k N_k \frac{e^2 z_k^2}{D a_k} \left[\frac{1}{\chi a_k} - \frac{1}{(\chi a_k)^2} \ln (1 + \chi a_k) \right]. \qquad (c)$$

Es ist weiter:

$$\mu_e = -\frac{\partial \Phi_e}{\partial N_i} = \frac{e^2 z_i^2}{D a_i} \left[\frac{1}{\chi a_i} + \frac{1}{(\chi a_i)^2} \ln (1 + \chi a_i) \right]$$

$$+ \sum N_k \frac{e^2 z_k^2}{D a_k} \frac{\partial}{\partial N_i} \left[\frac{1}{\chi a_k} - \frac{1}{(\chi a_k)^2} \ln (1 + \chi a_k) \right].$$

Da $\frac{N_i}{V} = n_i$ (die Zahl der i-en Ionen in 1 ccm) und: $\frac{\partial \chi}{\partial N_i} = \frac{\chi z_i^2}{2 V \sum_k n_k z_k^2}$, so wird:

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \left[\frac{1}{\chi a_k} - \frac{1}{(\chi a_k^2)} \ln (1 + \chi a_k) \right] = \frac{\chi a_k z_i^2}{2 V \sum_k n_k z_k^2}$$

$$\left[-\frac{1}{(\chi a_k)^2} + \frac{2}{(\chi a_k)^3} \ln (1 + \chi a_k) - \frac{1}{(\chi a_k)^2} \frac{1}{1 + \chi a_k} \right]$$

und schließlich in eine Reihe nach die Potenzen von χa_k zerlegt und mit Weglassen der Potenzen

1) P. Debye u. E. Hückel, diese Zeitschr. **24**, 185, 1923; E. Hückel, ebenda, **26**, 110, 1925.

2) Der hier gegebene Ausdruck für U_e unterscheidet sich von dem entsprechenden U_e in der ersten Arbeit von Debye und Hückel durch den Faktor $-\chi a_k$, da hier der volle Betrag des Potentials genommen war. Er stimmt mit dem Ansatz (53) der zweiten Arbeit von Hückel (l. c.) überein. Übrigens läßt sich die Richtigkeit der Berechnung a posteriori durch den daraus erhaltenen Wert von Φ_e nach (c) prüfen.

Digitized by Google

höher als 3:

$$\mu_e = -\frac{e^2 z_i^2}{2D\alpha_i}\left[1 - \chi\alpha_i + \frac{1}{2}(\chi\alpha_i)^2 - \frac{2}{5}(\chi\alpha_i)^3 + \frac{\chi^2}{2}\alpha_i\frac{\sum_k \alpha_k n_k z_k^2}{\sum_k n_k z_k^2} - \frac{3\chi^3}{5}\alpha_i\frac{\sum_k a_k^2 n_k z_k^2}{\sum_k n_k z_k^2}\right]$$

wo über alle k Ionenarten der Lösung summiert wird.

Die Größe μ_e besteht also aus 2 Teilen, von denen der erste $\frac{e^2 z_i^2}{2Da_i}$ konzentrationsunabhängig ist[1]). Definitionsmäßig ist die zweite: $kT \ln f_i$ gleich, was schließlich:

$$\mu_e = -\frac{e^2 z_i^2}{2D\alpha_i} - kT\ln f_i \qquad (6)$$

ergibt[2]).

Durch Einsetzen von (6) in (4) bekommt man

$$\Pi = \frac{\nu - \varphi}{ez_i} + \frac{ez_i}{2D\alpha_i} + \frac{kT}{ez_i}\ln c_i f_i. \qquad (7)$$

Wenn der von dem Lösungsmittel unabhängige Summand durch $\Pi_0^0 = \frac{\nu - \varphi}{ez_i}$ und der davon abhängige durch $\Delta = \frac{ez_i}{2Da_i}$ bezeichnet wird, so bekommt man:

$$\Pi = \left(\Pi_0^0 + \Delta\right) + \frac{kT}{ez_i}\ln c_i f_i, \qquad (8)$$

was mit (1) verglichen

$$\Pi_0 = \Pi_0^0 + \Delta = \Pi_0^0 + \frac{ez_i}{2D\alpha_i} \qquad (9)$$

ergibt, d. h. ein dem Ansatz (2) identischer Ausdruck. Somit wird die Richtigkeit der Zerlegung (2) bewiesen.

Das Vergleichen von (9) mit (2) zeigt, daß die genaue Rechnung zu demselben Endergebnis wie die genäherte führt.

Aus den gewonnenen Beziehungen läßt sich die Größe des Normalpotentiales berechnen, zwar nicht ohne zur Zeit unüberwindbare Schwierigkeiten. Zur Auswertung von Π_0^0 kann irgendein Phänomen, welches mit einer Ionenabspaltung im festen Zustande verknüpft ist, dienen, z. B. die rote Grenze des Photo-Effektes[3]),

1) Die Unabhängigkeit der a_i von der Konzentration vorausgesetzt (!) (S. w. u.).

2) f_i ist identisch mit den betreffenden Ausdrücken für f_i bei Debye und Hückel und Hückel.

3) Freilich bis auf den Potentialsprung: Metall-Vakuum, welcher hypothetisch gleich o gesetzt werden muß. Man stößt also hier letzten Endes auch auf das noch nicht gelöste Problem des absoluten Potentials. Doch ist der hier kurz skizzierte Weg fähig, bedeutende Erleichterungen in der Berechnung der relativen Potentiale zu liefern.

während das Glied Δ sich unmittelbar berechnen läßt, wenn der Ionendurchmesser $2a_i$ bekannt ist. Es ist hier zu bemerken, daß im Grenzgebiete sehr kleiner Konzentrationen die Größe a_i aus dem Ausdruck für den Aktivitätskoeffizienten f_i, nicht aber aus Π_0 herausfällt.

Jetzt kann man zu der Besprechung einiger Folgerungen der Gleichung (9) übergehen.

4. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Elektrodenpotentiale beschränkt sich keinesfalls auf die Änderung des Aktivitätskoeffizienten f_i und auf Änderung der flüssigen Phasengrenzkräften. Es kann jetzt außer Zweifel stehen, daß auch die elektrolytische Lösungstension, also auch Π_0 sich sehr erheblich mit dem Lösungsmittel[1]) ändert. Für zwei Lösungsmittel bekommt man aus (9) gleiche Aktivitäten in den beiden vorausgesetzt:

$$\Pi_0 - \Pi_0^0 = \frac{ez_i}{2}\left(\frac{1}{D\alpha_i} - \frac{1}{D'\alpha_i'}\right), \qquad (10)$$

wo sich (') auf das zweite Lösungsmittel bezieht.

Wird versuchsweise $a_i = a_i'$ (unabhängige von dem Lösungsmittel Ionenradien) gesetzt, so wird einfach:

$$\Pi_0 = A + \frac{B}{D} \qquad (11)$$

mit: $A = \Pi_0' - \frac{B}{D'}$ und $B = \frac{ez_i}{2\alpha_i}$.

Für die EMK wird entsprechend:

$$E_0 - E_0' = \Pi_{01} - \Pi_{01}' - \Pi_{02} + \Pi_{02}' = \frac{ez_i}{2}\left[\frac{1}{D}\left(\frac{1}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2}\right) - \frac{1}{D'}\left(\frac{1}{\alpha_1'} - \frac{1}{\alpha_2'}\right)\right] \qquad (12)$$

und bei der gleichen Voraussetzung ($a_1 = a_1'$ und $a_2 = a_2'$):

$$E_0 = m + \frac{n}{D} \qquad (13)$$

mit: $m = E_0' - \frac{n}{D'}$ und $n = \frac{ez_i}{2}\left(\frac{1}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2}\right)$.

Eine ungefähre lineare Abhängigkeit der E_0 und Π_0 von $\frac{1}{D}$ habe ich schon früher aus meinen Messungen mit $Hg\,|Hg_2Cl_2 \cdot KCl$ und $Hg|Hg_2Br_2 \cdot KBr$-Elektroden und deren Kombinationen in Wasser und wässerigem Alkohol festgestellt[2]). Zwei Fig. mögen die Ergebnisse zusammen mit den EMK-Messungen von $Ag|AgCl \cdot KCl|KBr \cdot AgBr|Ag$ Ketten in wässerigem Äthylalkohol von meinem Mitarbeiter

1) Von den neuen Arbeiten, siehe z. B. A. E. Brodsky, Zeitschr. f. phys. Chem. **121**, 1, 1926, wo weitere Literatur zu finden ist.

2) A. E. Brodsky, Zeitschr. f. phys. Chem. l. c.

Digitized by Google

A. S. Afanasiew[1]) wiedergeben[2]). Die *DEK* sind aus den Messungen von Salazar[3]) entnommen. Die Ordinaten links beziehen sich auf die Potentiale Π_0 und die rechten auf die *EMK*. Erstere sind insofern unsicher, als die Temperaturen nicht genau 15° waren und als weder auf Grenzpotentiale Wasser/Alkohol, noch auf die Änderung

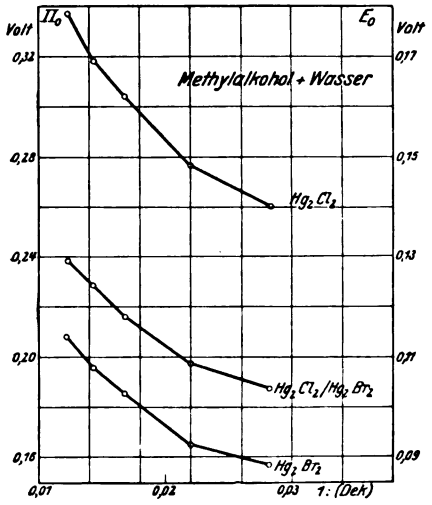


Fig. 1.

der Aktivitäten mit der Verdünnung korrigiert wurde. Die Fig. 1 bezieht sich auf Methylalkohol- und 2 auf Äthylalkohol-Lösungen.

Im großen und ganzen wird die lineare Abhängigkeit bestätigt. Eine deutliche Krümmung der Kurven spricht aber gegen die Voraussetzung der Unabhängigkeit der Ionenradien von dem Lösungsmittel, was übrigens zu erwarten war. Für die Ionenradien bekommt man dabei ganz plausible Werte (0,7—1, $3{,}10^{-3}$ cm).

Die lineare Beziehung zwischen den Π_0 bzw. E_0 und $\frac{1}{D}$, welche meines Wissens von mir zum erstenmal begründet wurde, ist in einer neueren Arbeit von Koch[4]) bestritten. Auf Grund seiner Messungen mit $Ag/A\dot{g}$-Elektroden in verschiedenen Lösungen kommt er zu dem Schluß, daß diese Abhängigkeit nicht richtig sei. Von der Unsicherheit der Berechnungsart der Elektrodenpotentiale in den mit Wasser nicht mischbaren Lösungen abgesehen, müßte erst noch besonders untersucht werden, ob nicht Komplikationen

1) A. S. Afanasiew, Zeitschr. f. Elektroch. **35**, 220, 1929.

2) Die Tatsache daß man hier mit Elektroden „zweiter Art" zu tun hat, ändert nichts an den vorstehenden Schlußfolgerungen.

3) Salazar, Anal. Soc. Espan. Fis. Quim. **22**, 275, 1924, zitiert nach: Tables Annulaires Bd. VI.

4) F. K. V. Koch, Journ. Chem. Soc. London 269, 1928.

wie Komplexbildung in den von Koch untersuchten Lösungsmitteln (was sehr wahrscheinlich ist) eintreten. Es scheinen mir deshalb die Ergebnisse von Koch nicht geeignet, meine Schlußfolgerungen zu widerlegen[1]).

Die genauere Prüfung der Formel (9) ist immer durch die noch ganz unbestimmten Ionen-

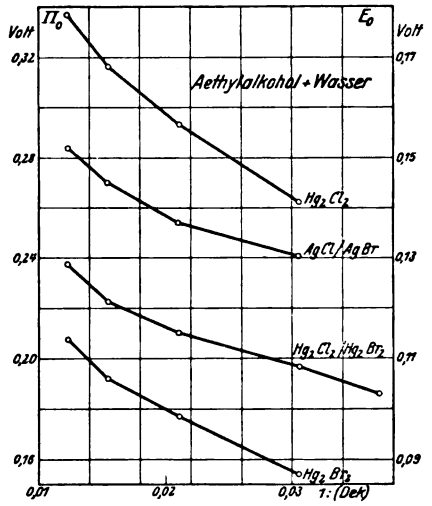


Fig. 2.

radien a_i beschränkt, was ein allgemeines Hindernis zur genaueren Prüfung und Anwendung jeder Folgerung aus der Theorie von Debye und Hückel außer dem Grenzgebiet bringt. Die umgekehrte Berechnung der Ionenradien aus den elektromotorischen Messungen wäre nicht genau genug, um quantitative Ergebnisse zu bekommen.

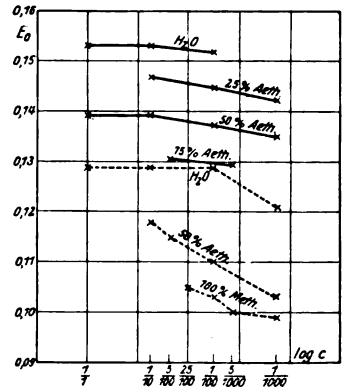


Fig. 3.

Jedenfalls geben meine Messungen einen deutlichen Abfall der a_i mit steigender *DEK*, was zu erwarten war.

5. Es ist theoretisch leicht anzunehmen, daß die Konzentration des i-ten stromliefernden Ions,

1) Dasselbe gilt für die Kritik meiner Abhängigkeit der Π_0 von der Löslichkeit (l. c.).

Digitized by Google

ebenso wie der übrigen Ionen, einen Einfluß auf die Größe des Ionenradius a ausübt, also auch die Lösungstension und Π_0 ändert. Was die Konzentration des i-ten Ions betrifft, scheint es sehr wahrscheinlich zu sein. Meine Messungen[1]), ebenso wie manche Literaturangaben scheinen einwandfrei die Einwirkung dieser Konzentration nicht nur auf die Aktivität, sondern auch auf das Normalpotential Π_0 zu beweisen. Ein sorgfältiges Eliminieren aller Fehlerquellen hat das Sinken von E_0 mit der Verdünnung bei kleinen Konzentrationen (um so schneller je kleiner D ist) nicht um das geringste aufgehoben. Dieser Abfall ist bei $c < 0{,}01$—$0{,}001$ viel größer als die Messungsfehler. Neue noch nicht beendete Messungen von A. S. Afanasiew geben dafür eine weitere Bestätigung. Leider ist uns von der Abhängigkeit der Ionenradien von der Verdünnung noch nichts Sicheres bekannt. (Siehe Fig. 3: die gezogenen Kurven beziehen sich auf meine Messungen mit $Hg|Hg_2Cl_2 \cdot KCl|KB_2 \cdot Hg_2Br_2|Hg$-Ketten und die gestrichelten auf die Messungen von A. S. Afanasiew mit $Ag|AgCl \cdot KCl|KBr. AgBr|Ag$-Ketten.)

Was den Einfluß fremder Ionen (sogenannte Neutralsalzwirkung) betrifft, so scheint es hier auch sehr plausibel anzunehmen, daß dieser Einfluß nicht nur sich auf die Änderung der Aktivität des i-ten Ions auswirkt, sondern auch den Ionendurchmesser, also a und folglich die elektrolytische Lösungstension und Π_0 beeinflußt. Leider reichen die Literaturangaben nicht aus, um diese Frage experimentell zu entscheiden. Eine Untersuchung in dieser Richtung, indem die EMK einerseits und die Aktivitäten aus Löslichkeitsmessungen andererseits bestimmt werden, ist in Angriff genommen.

6. Unlängst haben N. Bjerrum und E. Larsson[2]) eine Arbeit veröffentlicht, in der auch die Einwirkung des Lösungsmittels auf die Elektroden-Potentiale behandelt wurde. An die bekannten Berechnungen von M. Born[3]) knüpfend, haben sie dieselbe Beziehung (11) bekommen[4]) und durch einige Zahlenbeispiele gestützt. Es scheint berechtigt, hier eine neue Bestätigung der Entwicklungen der vorliegenden Arbeit und meiner früheren Berechnungen zu sehen. Auch die Beziehung (5) der erwähnten Arbeit von B. Bjerrum und E. Larsson zwischen den Ionenverteilungsexponenten und den Löslichkeiten ist bis auf die Korrektion auf veränderliche Aktivitäten in zwei Lösungsmitteln (welche jedenfalls nicht groß ist) den Formeln meiner Arbeit 1926 identisch[1]).

1) A. E. Brodsky, Zeitschr. f. Elektroch. **32**, 1, 1926.

2) N. Bjerrum u. E. Larsson, Zeitschr. f. physik. Chem. **127**, 358, 1927.

3) M. Born, Zeitschr. f. Phys. **1**, 45, 1920.

4) Es ist am einfachsten durch Setzung von P aus der Formel (3) S. 361 in Formel (55) S. 380 der Arbeit von B. u. L. zu sehen:

$$\Pi_J - \Pi_0' = 0{,}0591 \frac{e^2 z_i^2}{2 a_i k T}\left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1}\right)\log e$$

$$= \frac{e^2 z_i^2}{2 a_i}\left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1}\right)$$

(Bei B. u. L., $\Pi_0 - \Pi_0' = E$ und $a_i = z$)

Zusammenfassung.

1. Eine früher von dem Verfasser gegebene Zerlegung der Elektroden-Potentiale in zwei Summanden, von denen der erste nur von der Beschaffenheit der Elektrode, während der zweite auch von den Eigenschaften der Lösung abhängt, — wird thermodynamisch mit Hilfe der Theorie von Debye und Hückel begründet.

2. Für den zweiten Summanden wurde mit Hilfe derselben Theorie ein Ansatz abgeleitet in voller Übereinstimmung mit den früheren genäherten Rechnungen. Es ergibt sich eine lineare Beziehung mit der reziproken DEK des Lösungsmittels in hinreichender Übereinstimmung mit der Erfahrung.

3. An Hand der Theorie wird ein von dem Verfasser früher beobachteter Konzentrationseffekt sowie die Neutralsalzwirkung diskutiert.

Dnepropetrowsk (Ekaterinoslaw) U. S. S. R., Lab. f. physikalische Chemie des Berginstituts und Ukrainisches Wiss. Forschungsinstitut f. physikal. Chemie. 10. März 1929.

1) Was auch leicht durch Vergleichen meiner Formel 5a (Zeitschr. f. phys. Chem. **121**, 28, 1926):

$$e - e' = \frac{RT}{nF}\ln\frac{L}{L'} \quad \text{oder:} \quad \Pi_0 - \Pi_0' = \frac{e z_i}{kT}\ln\frac{L}{L'}$$

mit (1), (3) und (5) von B. u. L.:

$$\Pi_0 - \Pi_0' = 0{,}0591 \ln\frac{L}{L'}\frac{f}{f'} \text{ (für } T = 298 \text{ und } z_i = 1)$$

$$\left(\text{Bei B. u. L., } \Pi_0 - \Pi_0' = \frac{1}{2}\ln W(K^+).\, W(S^-)\right)$$

zu sehen ist.

(Eingegangen am 25. März 1929.)

Digitized by Google

Zur Individualität der integralen Verdünnungswärmen starker Elektrolyte[1]).

Von E. Lange und J. Meixner.

Zusammenfassende Inhaltsübersicht.

Rückblickend auf die verschiedenen Versuche zur Prüfung des Grenzgesetzes der Debye-Hückelschen Theorie der starken Elektrolyte durch die gemessenen Aktivitätskoeffizienten und integralen Verdünnungswärmen werden einleitend die vereinfachenden physikalischen Grundannahmen und eine rein mathematische Vereinfachung kurz zusammengestellt. Im zweiten Abschnitt werden die sich so in erster und zweiter Näherung ergebenden Formeln für die integralen Verdünnungswärmen kurz besprochen.

Im Abschnitt 3 folgt die exaktere Berechnung der Verdünnungswärmen unter Berücksichtigung der sog. höheren Glieder mit dem allgemeinen theoretischen Ergebnis, daß die Verdünnungswärme einer Elektrolytlösung gleich dem Unterschied der elektrischen potentiellen Energien zwischen Ausgangs- und Endkonzentration ist, multipliziert mit dem nur vom Lösungsmittel abhängigen Faktor $\left[1+\frac{T}{D}\frac{dD}{dT}\right]$. Im 4. Abschnitt wird, für den Fall eines symmetrischen, $z-z$-wertigen Elektrolyten mit gleichen „scheinbaren Durchmessern" für beide Ionen der Vergleich mit den früheren theoretischen Formeln und mit einigen experimentellen Daten durchgeführt. Für kleine Konzentrationen wird damit bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung als bisher gefunden. Im letzten Abschnitt wird noch für den unsymmetrischen Fall eine andere numerische Auswertungsmöglichkeit vorgeschlagen, die auch für kleine „Ionendurchmesser" a brauchbar sein dürfte und die Berechnung der auf einzelne Ionen mit gegebenen a-Werten und bestimmter Wertigkeit entfallenden Anteile der Verdünnungswärmen gestatten wird.

§ 1.

Die von Debye und Hückel aufgestellte Theorie der starken Elektrolyte hat sich bei einer Reihe einwertiger Salze hinsichtlich der Aktivitätskoeffizienten[2]) und der integralen Verdünnungswärmen[3]) für sehr große Verdünnungen in einiger Annäherung bestätigt gefunden. Bei höherwertigen und auch bei einigen 1-1-wertigen Salzen (z. B. KNO_3) sind aber so große, individuell verschiedene positive und negative Abweichungen vom sog. Grenzgesetz gefunden[4]) worden, daß man bald die Unzulänglichkeit desselben, wenigstens für höhere Konzentrationen, erkannte. Nun sind von Debye und Hückel selbst schon individuelle Größen in Form der „scheinbaren Ionendurchmesser" a in die Theorie eingeführt worden; die mit ihnen abgeleiteten, sog. zweiten Näherungsformeln weisen aber immer noch z. B. den Mangel auf, daß man mit ihnen nur negative, aber nicht positive Abweichungen der Verdünnungswärmen vom Grenzgesetz erklären kann, sofern man nicht Zusatzhypothesen über eine Konzentrationsabhängigkeit von D oder eine Temperaturabhängigkeit von a einführt[1]).

Es erhob sich daher schon bald die Frage nach der Ursache für diese verbleibenden Unstimmigkeiten. Am weitesten gehen bei den Erklärungsversuchen die Bedenken gegen die physikalischen Grundannahmen der Theorie überhaupt. Diese sind einmal bereits in dem bekannten Ziel der Theorie gegeben, die Energieverhältnisse auf Grund der reinen interionischen Kräfte zwischen den durch vollkommene Dissoziation des Salzes entstandenen Ionen zu berechnen. Die beobachteten Unstimmigkeiten legen also den von vornherein durchaus zugelassenen Gedanken nahe, daß, chemisch gesprochen, in den betreffenden Lösungen keine vollkommene Dissoziation herrscht[2]). Auf dasselbe läuft es im Grunde hinaus, wenn man zwar als Ausgangspunkt der Theorie die Annahme vollkommener Dissoziation zuläßt, aber Bedenken dagegen erhebt, daß für das Potential in einer Ionenatmosphäre nur die einfachen Coulombschen Kräfte zwischen den als starre, geladene Kugeln aufgefaßten, gelösten Ionen als maßgebend erachtet werden. In Wirklichkeit können wohl Polarisationserscheinungen oder zwischen unmittelbar benachbarten Ionen sogar Quantensprünge das Potential beeinflussen, in denen natürlich ohne weiteres individuelle Unterschiede zwischen den einzelnen Salzen begründet sein können. Ferner ist die Homogenisierung der Ionenatmosphäre zur Berechnung des durchschnittlichen Potentialfeldes um ein Zentralion vielleicht eine nur bedingt gültige Annäherung[3]). Eine weitere Idealisierung liegt streng genommen in der von Debye und Hückel eingeführten Annahme, daß der Einfluß der Lösungsmittelmoleküle auf das Potential auch bei größter Annäherung der Ionen formal durch die Dielektrizitätskonstante ausgedrückt werden kann[4]). Endlich bleibt vom rein physikalischen Standpunkt aus noch die Frage offen, ob die An-

1) Vgl. dazu die vorläufige Mitteilung in Naturwissenschaften **17**, 273, 1929.

2) Kritisch zusammengestellt bei W. Orthmann, Erg. d. ex. Naturw. **6**, 155, 1927.

3) W. Nernst und W. Orthmann, Preuß. Akad. d. Wiss. 1926, S. 51; 1927, S. 136; E. Lange und G. Meßner, Naturwiss. **15**, 521, 1927; Zeitschr. f. Elektrochem. **33**, 431, 1927; E. Lange und P. A. Leighton, Zeitschr. f. Elektrochem. **34**, 569, 1928; E. Lange, Fortschr. d. Chem., Phys. und phys. Chem. **19**, Heft 6, 1928; Physik. Zeitschr. **29**, 760, 1928; s. a. W. Orthmann, a. a. O.

4) Auch nach neueren, noch unveröffentlichten Messungen mit J. Monheim, H. Streeck.

1) N. Bjerrum, Trans. Farad. Soc. **23**, 445, 1927.

2) N. Bjerrum, Danske Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd. **7**, 9. Heft, 1926; K. Fajans, Trans. Farad. Soc. **23**, 357, 1927; W. Nernst, a. a. O.

3) H. A. Kramers, Koninkl. Akad. v. Wet. Amsterdam Proc. **30**, 1, 1927.

4) Vgl. dazu P. Debye und L. Pauling, Journ. Am. Chem. Soc. **47**, 2129, 1925.

Digitized by Google

wendung des einfachen, für verdünnte Lösungen gültigen Boltzmannschen e-Gesetzes auf die Ionenverteilung auch in den praktisch vorkommenden Konzentrationen zu Recht besteht. Bekanntlich lag der Fortschritt auf einem ähnlichen Gebiet, in der Theorie der elektrolytischen Doppelschicht, darin, daß von O. Stern[1]) gegenüber den früheren Ansätzen von G. Gouy[2]), D. L. Chapman[3]) und K. F. Herzfeld[4]), abgesehen von einer schon von K. F. Herzfeld[5]) vorgeschlagenen Mitberücksichtigung von spezifischen Adsorptionspotentialen, die Ionenverteilung statistisch strenger behandelt worden ist.

Ganz unabhängig aber von diesen physikalischen Näherungsannahmen ist in der ursprünglichen Fassung der Theorie noch eine mathematische Vereinfachung enthalten. Es ist daher wohl zweckmäßig, zu fragen, ob und inwieweit allein schon eine strengere Durchrechnung zu einer Beseitigung der bestehenden Unstimmigkeiten führen kann, ehe auch die physikalischen Grundannahmen geändert werden. Diese Seite des Problems ist bezüglich der Aktivitätskoeffizienten schon mehrfach berührt worden[6]), am erfolgreichsten wohl durch die Arbeit von T. H. Gronwall, V. K. La Mer und K. Sandved[7]). Im vorliegenden mögen nun entsprechende Ergebnisse hinsichtlich der integralen Verdünnungswärmen entwickelt werden[8]).

§ 2. Die bisherigen Näherungsberechnungen der Verdünnungswärmen.

Zur Kennzeichnung des bisherigen Standes mögen zunächst kurz die Beziehungen für die integralen Verdünnungswärmen angegeben werden, wie sie sich entsprechend der Debye-Hückelschen ersten und zweiten Näherung ergeben. Nehmen wir an, in v ccm einer Salzlösung befinden sich $n_1, n_2, \ldots n_s$ Mol Ionen der Sorte $1, 2, \ldots s$ mit den Wertigkeiten $z_1, z_2, \ldots z_s$ und den Ionendurchmessern $a_1, a_2, \ldots a_s$. Wenn auch die folgenden Ableitungen allgemein für eine Mischung von Ionen gelten, in der die Neutralitätsbedingung $\sum n_j z_j = 0$ erfüllt ist, so sollen sie doch nur für ein einziges Salz ausgewertet werden, dessen in Mol/Liter ausgedrückte Konzentration c sich aus der Anzahl n Mol in v ccm ergibt zu

$$c = \frac{n}{v \cdot 10^{-3}} = \frac{n_j}{v \cdot 10^{-3} \cdot \nu_j} = \frac{\sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2}{v \cdot 10^{-3} \sum_{j=1}^{s} \nu_j z_j^2}$$

wo ν_j die Zahl der in 1 Molekel Salz enthaltenen Ionen der Sorte j darstellt.

Das Potential um ein solches herausgegriffenes Ion von der i-ten Art in der Entfernung r vom Zentrum sei im Zeitmittel gleich ψ_i. Dann lautet die noch unvereinfachte Grundgleichung

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\psi_i}{dr}\right) = -\varkappa^2 \frac{kT}{\varepsilon} \frac{\sum_{j=1}^{s} n_j z_j e^{-\frac{z_j \varepsilon \psi_i}{kT}}}{\sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2}, \quad (1)$$

wobei T die absolute Temperatur, k die Boltzmannsche Konstante, N die Loschmidtsche Zahl, ε die Elementarladung und D die Dielektrizitätskonstante darstellt, für die im folgenden stets die des reinen Lösungsmittels eingesetzt werden soll. Die Bedeutung von $\varkappa$ folgt aus

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi N \varepsilon^2}{DkT \cdot 10^3} \cdot c \sum_{j=1}^{s} \nu_j z_j^2 = \frac{4\pi N \varepsilon^2 \cdot \sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2}{DkT \cdot v}. \quad (2)$$

Dabei sind nun folgende Randbedingungen zu berücksichtigen:

$$\psi_i \to 0 \text{ für } r \to \infty \quad (3a)$$

$$\frac{d\psi_i}{dr} = -\frac{\varepsilon z_i}{D} \cdot \frac{1}{a_i^2} \text{ für } r = a_i \quad (3b)^1)$$

In der Reihenentwicklung von $e^{-\frac{\varepsilon z_j \psi_i}{kT}}$ wurden nun von Debye und Hückel nur die ersten beiden Glieder berücksichtigt, so daß ihre vereinfachte Gleichung lautet:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\psi_i}{dr}\right) = \varkappa^2 \psi_i. \quad (4)$$

Daraus ergibt sich für $r = a_i$ das Potential

$$\psi_i = \frac{\varepsilon z_i}{D a_i} \cdot \frac{1}{1 + \varkappa a_i}. \quad (5)$$

Aus dieser sogenannten zweiten Näherung

1) Zeitschr. f. Elektrochem. **30**, 510, 1924.
2) G. Gouy, C. R. **149**, 654, 1909.
3) D. L. Chapman, Phil. Mag. **25**, 475, 1913.
4) K. F. Herzfeld, Physik. Zeitschr. **21**, 28, 16. 1920.
5) a. a. O., S. 32.
6) H. Müller, Physik. Zeitschr. **28**, 324, 1927; **29**, 78, 1928.
7) Physik. Zeitschr. **29**, 358, 1928.
8) Vgl. Anm. 1, 2, 3), S. 670 links.

1) Unter dieser bei der Grenzbedingung (3b) eingeführten Größe a_i darf man sich bekanntlich weder den Radius noch den Durchmesser des Zentralions, strenggenommen aber auch nicht die Summe der Radien des Anions und des Kations vorstellen. Eher noch kann man darunter eine individuelle Größe verstehen, die sich zusammensetzt aus dem Radius des jeweiligen Zentralions und einer mittelwertartigen Funktion der in der Ionenatmosphäre vorhandenen Ionen. Wahrscheinlich macht sich in a auch noch die Hydrathülle der einzelnen Ionen bemerkbar.

Digitized by Google

erhielten Debye und Hückel mittels eines reversibel geführten Ladungsprozesses als elektrischen Anteil F_e der freien Energie des Ionensystems für $n_1, n_2, \ldots n_s$ Mol Ionen $= n$ Mol Salz:

$$F_e = \sum_{j=1}^{s} \frac{N n_j z_j^2 \varepsilon^2}{\varkappa^2 D a_j^3} \left[-\ln(1 + a_j\varkappa) + a_j\varkappa - \frac{1}{2}(a_j\varkappa)^2 \right]. \tag{6}$$

Will man nun zu dem Gesamtenergiebetrag übergehen, so ist zu beachten, daß sein vom rein osmotischen Anteil von F herrührender Teilbetrag gleich Null ist, so daß die integrale Verdünnungswärme $n \cdot V_c$ für n Mol Salz einfach aus F_e nach der Helmholtz-Gibbsschen Gleichung erhalten werden kann:

$$n \cdot V_c = F_e - T\frac{\partial F_e}{\partial T} = -\sum_{j=1}^{s} \frac{N n_j z_j^2 \varepsilon^2}{2D} \cdot \frac{\varkappa}{1 + a_j\varkappa} \left[1 + \frac{T}{D}\frac{dD}{dT} \right]. \tag{7}$$

Nach Umformung von (6) mit Hilfe von (5) erhält man als allgemeinen Ausdruck für die molare integrale Verdünnungswärme V_c für eine Ausgangslösung von der Konzentration c Mol/Liter:

$$V_c = \frac{1}{n} \cdot \sum_{j=1}^{s} N n_j \frac{z_j \varepsilon}{2} \left(\psi_j - \frac{\varepsilon z_j}{D a_j} \right) \left[1 + \frac{T}{D}\frac{dD}{dT} \right] \frac{\text{erg}}{\text{Mol Salz}}. \tag{8}$$

Nun ist die potentielle Energie eines Ions von der Ladung εz_j und dem Potential ψ_j gegeben durch $U_j = \frac{1}{2}\varepsilon z_j \cdot \psi_j$. Bei unendlicher Verdünnung kommt nur das Eigenpotential $\frac{\varepsilon z_j}{D a_j}$ in Betracht, und es ist daher $U_j^0 = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon^2 z_j^2}{D a_j}$. Es läßt sich also (8) auch in folgender Form schreiben:

$$V_c = \frac{N}{n} \cdot \sum_{j=1}^{s} n_j (U_j - U_j^0) \left[1 + \frac{T}{D}\frac{dD}{dT} \right] \frac{\text{erg}}{\text{Mol Salz}}, \tag{9}$$

und dies kann in dem allgemeinen Satz ausgesprochen werden:

Die integrale Verdünnungswärme ist nach der Theorie gleich dem Unterschied zwischen den auf Ausgangskonzentration c und unendliche Verdünnung bezogenen, vom elektrischen Feld herrührenden potentiellen Energien, multipliziert mit dem nur vom Lösungsmittel abhängigen Faktor $\left| 1 + \frac{T}{D}\frac{dD}{dT} \right|$.

Formal scheint es nun möglich zu sein, hieraus durch die Annahme $a = 0$ in erster Näherung zu einer besonders einfachen Beziehung, dem sog. Grenzgesetz der Verdünnungswärme

$$V_c = -\frac{1}{n} \sum_{j=1}^{s} \frac{N n_j z_j^2 \varepsilon^2}{2D} \varkappa \cdot \left[1 + \frac{T}{D}\frac{dD}{dT} \right] \tag{10}$$

zu gelangen, nach dem eine einfache Proportionalität mit $\varkappa$, d. h. also mit $\sqrt{c}$ zu erwarten wäre

Über die experimentellen Vergleichsdaten[1]) ist schon mehrfach berichtet worden. Ein Vergleich zwischen diesen theoretischen und den experimentellen Werten ist deshalb erschwert, weil die Unsicherheit in den Zahlenwerten für dD/dT leider recht erheblich ist. Immerhin läßt sich so viel sagen, daß in bezug auf das berechnete positive Vorzeichen die Messungen eine Bestätigung der Theorie erbracht haben. Bei einer Reihe von Salzen wurde sogar in großer Verdünnung annähernd $\sqrt{c}$-Proportionalität im Sinne des Grenzgesetzes gefunden, wobei meist der Absolutwert nicht außerhalb der denkbaren theoretischen Grenzen lag. Andererseits aber haben sich bei einigen Salzen, vor allem bei den 2-2-wertigen, auch starke, und zwar positive individuelle Abweichungen vom Grenzgesetz gezeigt, die auch nach der zweiten Näherung nicht erklärt werden können. Diese Unstimmigkeiten boten Anlaß, zu dem im folgenden zu behandelnden Versuch, durch Vermeidung der mathematischen Vereinfachung einen strengeren Vergleich zwischen Theorie und Erfahrung durchzuführen.

1) Vgl. Anm. 1) – 4), S. 670 links.

§ 3. Die Berechnung der integralen Verdünnungswärme ohne Vernachlässigung der höheren Glieder.

In der Arbeit von Debye und Hückel wurde die Vernachlässigung der höheren Glieder bei der Gewinnung der Formel (4) als unwesentlich für das Ergebnis betrachtet[1]). Dieses ist jedoch nur berechtigt, wenn an der Oberfläche des Ions

1) Physik. Zeitschr. **24**, 190, 1923.

Digitized by Google

$\frac{z_j \varepsilon \psi_i}{kT} \ll 1$ ist, und das ist wieder nur für sehr kleine Konzentrationen c oder große Ionendurchmesser a (und am ehesten bei 1-wertigen Ionen) erfüllt. Tatsächlich sind für 2-2-wertige Salze schon in außerordentlich großer Verdünnung bedeutende positive Abweichungen vom Grenzgesetz festgestellt worden[1]). Eine Kritik, wie weit die Debyesche Näherung genügt, ist bereits von H. Müller[2]) erbracht worden. Seine Untersuchungen zeigen, daß man bei kleinen Ionendurchmessern zu beträchtlichen Abweichungen von der sog. zweiten Näherung und vom Grenzgesetz kommt. Es ist also die als Grenzgesetz bezeichnete erste Näherung keineswegs als Folge der Annahme $a = 0$ zu erhalten, sondern nur aus dem Grenzübergang $c \to 0$. Der analytische Nachweis hierfür wurde von T. H. Gronwall, V. K. La Mer und K. Sandved erbracht[3]). Diese haben in ihrer Arbeit die Grundgleichung der Debye-Hückelschen Theorie (1) unter voller Berücksichtigung der sog. höheren Glieder ausgewertet. Dies geschah durch Umwandlung des Randwertproblems (1) und (3) in eine Integralgleichung und diese wurde durch Entwicklung in eine unendliche Reihe nach Potenzen von $\frac{1}{D}$ gelöst. Dabei treten besonders definierte Funktionen $\Psi_m(x,x)$[4]) als Koeffizienten auf, die rekursiv zu berechnen sind. (Die Debyesche zweite Näherung entspricht dabei nur dem ersten Glied dieser Entwicklung.) Aus dem so ermittelten Potential wurden dann die freie Energie und die Aktivitätskoeffizienten einer Elektrolytlösung bestimmt und die letzteren auch graphisch dargestellt.

Es lag nun nahe, auf derselben Grundlage aus den entwickelten Formeln für das Potential und für die freie Energie nach der Helmholtz-Gibbsschen Gleichung (siehe (7)) eine exaktere Beziehung für die integrale Verdünnungswärme V_c aufzustellen. Führt man zu diesem Zweck in (1) mit Gronwall, La Mer und Sandved als neue unabhängige Veränderliche

$$\varrho = \varkappa r \text{ ein und setzt man } x_i = \varkappa a_i, \qquad (11)$$

so erhält man mit Benützung der oben erwähnten Funktionen $\Psi_m(x_i, x_i)$ für das i-te Ion im Abstand a_i vom Mittelpunkt des Ions das Potential:

$$\psi_i(x_i) = -\frac{kT}{\varepsilon} \cdot \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon^2 z_i}{-D a_i kT} \right)^m \cdot \Psi_m(x_i, x_i). \qquad (12)$$

Daraus läßt sich mittels des Debyeschen Ladungsprozesses unter der Voraussetzung $\frac{dD}{dc} = 0$[1]) der elektrische Anteil F_e der freien Energie für n Mol Salz berechnen. Es ergibt sich:

$$\frac{F_e}{NkT} = -\sum_{j=1}^{s} n_j z_j \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{-D a_j kT \cdot x_j^2} \right)^m \int_0^{x_j} x^{2m-1} \Psi_m(x,x)\, dx - \sum_{j=1}^{s} \frac{n_j z_j^2 \varepsilon^2}{2 D a_j kT}. \qquad (13)$$

Zur Berechnung der integralen Verdünnungswärme wird diese Gleichung unter der Annahme $\frac{da}{dT} = 0$ nach der Temperatur T differenziert. Auf der linken Seite tritt dann als Faktor die Verdünnungswärme V_c selbst auf:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{F_e}{NkT}\right) = -\frac{1}{NkT \cdot T}\left(F_e - T\frac{\partial F_e}{\partial T}\right) = -\frac{n \cdot V_c}{NkT \cdot T}.$$

Die Differentiation der rechten Seite von (13) erfolgt schrittweise. Was den vor dem Integralzeichen stehenden Faktor

$$\left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{-D a_j kT \cdot x_j^2} \right)^m$$

anbelangt, so ist sofort einzusehen, daß in dieser Klammer die Temperatur nur scheinbar enthalten ist. Denn x_j hat wegen (2) und (11) die Form

$$x_j = \varkappa a_j = a_j \left(\frac{4\pi N \varepsilon^2}{k\, 10^3} \cdot c \cdot \sum_{j=1}^{s} \nu_j z_j^2 \right)^{1/2} \cdot (DT)^{-1/2}, \qquad (14)$$

so daß das Produkt DT in obiger Klammer gerade herausfällt. Das Integral läßt sich nach T differenzieren, indem man zunächst nach der oberen Grenze x_j differenziert, d. h. das Integralzeichen fortläßt und im Integranden x_j statt x schreibt, und dann mit $\frac{dx_j}{dT}$ multipliziert. Dieses ist wegen (14) gleich:

$$\frac{dx_j}{dT} = -\frac{x_j}{2T}\left[1 + \frac{T}{D}\frac{dD}{dT}\right].$$

Es ist also der Differentialquotient der Doppelsumme in (13) einfach gleich:

1) Auch an 2-3-wertigen Salzen; Lange-Meßner, a. a. O.

2) Vgl. Anm. 6), S. 671 links.

3) Vgl. Anm. 7), S. 671 links.

4) Statt $\Psi_m(x_i, x_i)$ gebrauchen Gronwall, La Mer und Sandved $\psi_m(x_i, x_i)$.

1) Die bei Gronwall, La Mer und Sandved (S. 364) diskutierte Annahme, daß sich D mit λ nicht ändert, ist nach unserem Dafürhalten gleichbedeutend mit $dD/dc = 0$.

Digitized by Google

$$\sum_{j=1}^{s} n_j z_j \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{-D a_j k T x_j^2} \right)^m x_j^{2m-1} \cdot \Psi_m(x_j, x_j) \cdot \frac{x_j}{2T} \left[1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} \right]$$

$$= \frac{1}{2T} \sum_{j=1}^{s} n_j z_j \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon^2 z_j^2}{-D a_j k T} \right)^m \cdot \Psi_m(x_j, x_j) \left[1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} \right].$$

Die letzte einfache Summe auf der rechten Seite von (13) ergibt nach T differenziert:

$$+ \sum_{j=1}^{s} \frac{n_j z_j^2 \varepsilon^2}{D a_j k T} \cdot \frac{1}{2T} \left[1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} \right].$$

Eine einfache Zusammenfassung und Umformung liefert dann als molare integrale Verdünnungswärme

$$V_c = \frac{N k T}{n} \left[1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} \right] \left\{ - \sum_{j=1}^{s} \frac{n_j z_j}{2} \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{-D a_j k T} \right)^m \Psi_m(x_j, x_j) - \sum_{j=1}^{s} \frac{n_j z_j^2 \varepsilon^2}{2 D a_j k T} \right\} \frac{\text{erg}}{\text{Mol Salz}}. \quad (15)$$

Bezüglich der Bedeutung von n_j, z_j, a_j vergleiche Seite 671; x_j enthält nach (11) und (2) die Konzentration c; $\Psi_m(x_j, x_j)$ ist in der Arbeit von Gronwall, La Mer und Sandved (S. 364) als ψ_m definiert. Da also x_j gleich $a_j \varkappa$, und $\varkappa$ proportional $\sqrt{c}$ (aber unabhängig von a) ist, so ist die Verdünnungswärme, abgesehen von ihrer Abhängigkeit von T und $\sqrt{c}$, eine Funktion von den individuellen Größen a_j. Führt man noch das Potential ψ_i aus (12) ein, so kommt man zu dem einfachen und durchsichtigen Ausdruck:

$$V_c = \frac{N}{n} \sum_{j=1}^{s} n_j \frac{z_j \varepsilon}{2} \left[\psi_j - \frac{z_j \varepsilon}{D a_j} \right] \left[1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} \right] \frac{\text{erg}}{\text{Mol Salz}}. \quad (16)$$

Dieser Ausdruck stimmt formal mit (8) überein, so daß also auch die mit Berücksichtigung der höheren Glieder durchgeführte Rechnung dasselbe allgemeine Resultat liefert wie die zweite Näherung:

Die integrale Verdünnungswärme ist nach der vorliegenden Theorie gleich dem Unterschied der vom elektrischen Feld herrührenden potentiellen Energien, bezogen auf Ausgangskonzentration c und auf unendliche Verdünnung, multipliziert mit dem nur vom Lösungsmittel abhängigen Faktor $\left[1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} \right]$.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen (16) und (8) besteht aber darin, daß für das Potential ψ_i in (8) der Näherungswert (5), in (16) aber der exaktere Wert (12) zugrunde gelegt ist, und das bringt dann bei kleineren „Ionendurchmessern" auch einen unter Umständen ziemlich beträchtlichen Unterschied in den numerischen Ergebnissen mit sich. Die in (16) enthaltenen Annahmen sind außer den anderen schon in der Einleitung erwähnten physikalischen Voraussetzungen: 1. vollkommene Dissoziation; 2. Gültigkeit des Boltzmannschen e-Gesetzes für verdünnte Lösungen: 3. Auffaßbarkeit der Ionen als starre, geladene Kugeln mit bestimmtem „scheinbaren Durchmesser" a; 4. D = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, $dD/dc = 0$; 5. $da/dT = 0$. Im Spezialfall eines dipolfreien Mediums mit einem Wert $\frac{dD}{dT} = 0$ würde sich ergeben, daß die Verdünnungswärme genau gleich ist der gesamten Änderung der elektrischen potentiellen Energie.

Aus (15) läßt sich ohne Schwierigkeit der Temperaturkoeffizient $\frac{dV_c}{dT}$ berechnen. Diesem kommt eine gewisse theoretische Bedeutung zu wegen seines Zusammenhanges mit der Theorie der spezifischen Wärmen der starken Elektrolyte. Eine zahlenmäßige Auswertung ist heute allerdings noch nicht möglich, da in der Formel auch der zweite Temperaturkoeffizient $\frac{d^2D}{dT^2}$ vorkommt, für den genügend genaue experimentelle Daten heute noch nicht vorliegen, zumal ja schon der experimentelle Wert von $\frac{dD}{dT}$ eine große Unsicherheit aufweist.

§ 4. Diskussion der erhaltenen Ergebnisse.

Um einen Vergleich des erhaltenen Ausdruckes (15) mit den früheren Näherungsformeln (7) und (10) und mit experimentellen Daten durchzuführen, ist es aus rein mathematischen Gründen zweckmäßig, sich zunächst auf den Fall eines symmetrischen, z-z-wertigen Elektrolyten zu beschränken. Außerdem mögen die beiden „Ionen-

Digitized by Google

durchmesser" a_{Kat} und a_{An} als gleich angesehen werden. Für diesen Fall nimmt (15) eine etwas einfachere Form an, denn es ist $\Psi_{2m} = 0$ für $m = 1, 2, \ldots$. Setzt man mit Gronwall, La Mer und Sandved

$$\Psi_{2m+1}(x, x) = z^{2m} \cdot X_{2m+1}(x),$$

dann geht (15) über in:

$$V_c = NkT \cdot \left[1 + \frac{T}{D}\frac{dD}{dT}\right] \left\{ \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon^2 z^2}{DakT}\right)^{2m+1} X_{2m+1}(x) - \frac{\varepsilon^2 z^2}{DakT} \right\} \frac{\text{erg}}{\text{Mol Salz}}. \qquad (17)$$

Für X_3 und X_5 haben Gronwall, La Mer und Sandved Tabellen aufgestellt, die wir bei der Berechnung der V_c-Kurven benützt haben. Die höheren Glieder mit X_7, X_9 usw. sind nicht berücksichtigt. Das ist für a-Werte, die größer sind als etwa $2 \cdot z^2$ Angström[1]), berechtigt; je kleiner die a-Werte sind, um so beträchtlicher wird der Fehler infolge schlechter Konvergenz der Reihen; aber immerhin dürfte wenigstens für die

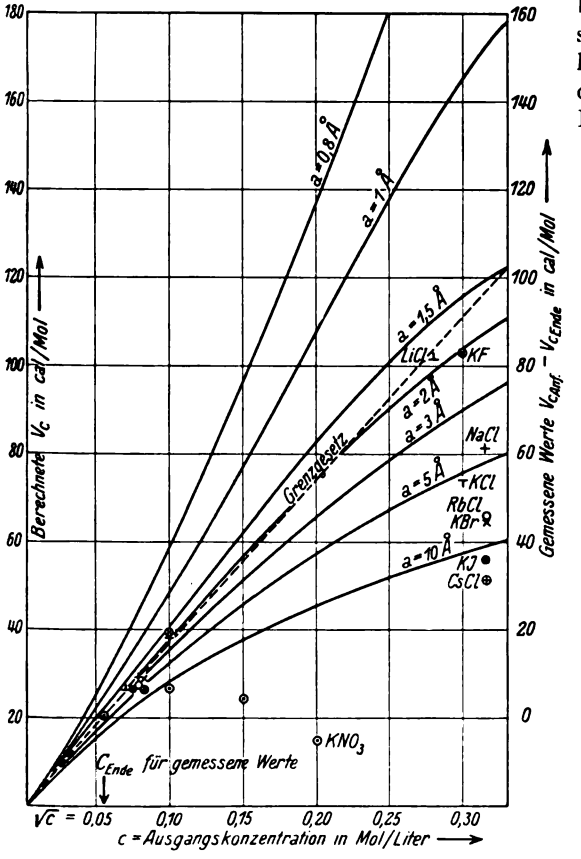


Fig. 1. Berechnete und gemessene Verdünnungswärmen einiger 1-1-wertiger Salze bei 25° [2]).

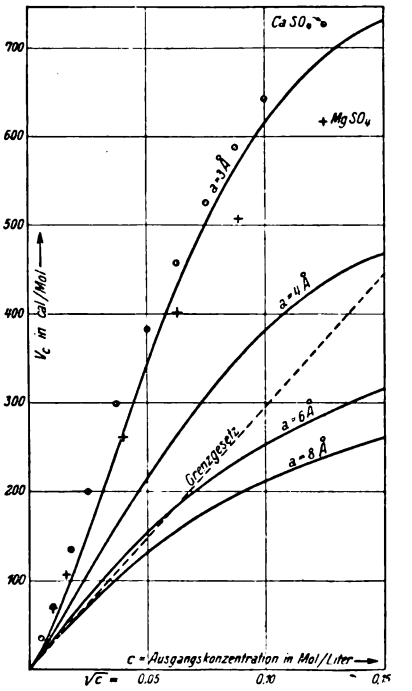


Fig. 2. Berechnete und gemessene Verdünnungswärmen einiger 2-2-wertiger Salze bei 25° [2]).

1) Nach einer freundlichen brieflichen Mitteilung von V. K. La Mer.

2) Erläuterungen zu Fig. 1 und Fig. 2:

Für die berechneten Verdünnungswärmen bei 25° ergibt sich nach (17) durch Einsetzen der entsprechenden Zahlenwerte für einen z—z-wertigen Elektrolyten der Ausdruck

$$V_c = 1131 \cdot \frac{z^2}{10^8 a} \cdot \frac{x}{1+x} - 56{,}32 \cdot \left(\frac{z^2}{10^8 a}\right)^3 \cdot 10^3 X_3(x) - 28{,}04 \left(\frac{z^2}{10^8 a}\right)^5 \cdot 10^5 X_5(x), \frac{\text{cal}}{\text{Mol Salz}},$$

wobei $x = 10^{-8} \varkappa \cdot 10^8 a$ und $10^{-8} \varkappa = 0{,}328\, z \sqrt{c}$ ist.

$X_3(x)$ und $X_5(x)$ sind den Tabellen von Gronwall, La Mer und Sandved entnommen; X_7, X_9, ... wurden vernachlässigt.

Die gemessenen Verdünnungswärmen lassen sich zwar ohne große Unsicherheit bis zu $c = 0$ extrapolieren. Um aber theoretisch erwartete Feinheiten in den experimentellen Werten frei von durch die Extrapolation hinzukommenden Ungenauigkeiten erkennen zu können, wurde es in Fig. 1 vorgezogen, die gemessenen V_c-Kurven so einzuzeichnen, daß sie für $\sqrt{c} = 0{,}0555$ durch die Grenzgesetzgerade gehen (dort ist $V_c \sim 20$ cal). Diese Konzentration ist durch die bei den meisten Salzen erreichte Höchstverdünnung gegeben. Wo die Feinheiten in der Figur nicht mehr erkennbar sind, können sie aus Tabelle I entnommen werden. Bezüglich LiF vgl. Anm. 1) S. 670 links.

Digitized by Google

bei den Figuren verwendeten a-Werte der Charakter der Kurven gewahrt bleiben.

Einen Vergleich dieses Ausdruckes (17) mit den früheren theoretischen Gleichungen (7) und (10) erhält man folgendermaßen. Aus (17) ergibt sich die sog. zweite Näherung (7), wenn man X_3, X_5 . . . . gegenüber $X_1 = \frac{1}{1+x}$ vernachlässigt, und das Grenzgesetz (10), wenn man überdies $a = 0$ setzt. Die Kurven, die der zweiten Näherung entsprechen, sind Hyperbeln. Sie liegen sämtlich unterhalb der Geraden, die das Grenzgesetz darstellt, und haben im Nullpunkt alle dieselbe Tangente, die Grenzgesetzgerade. — Diese Vernachlässigung von X_3, X_5 ist bei endlichen a-Werten für außerordentlich geringe Konzentrationen berechtigt, da diese Funktionen hier stark gegen Null gehen. Daraus läßt sich ersehen, daß unsere V_c-Kurven mit der Richtung der Grenzgesetzgeraden in den Nullpunkt einmünden. Mit steigender Konzentration treten für große a-Werte negative Abweichungen, für kleine a-Werte positive Abweichungen vom Grenzgesetz auf (letztere konnten durch die Debyesche zweite Näherung nicht erklärt werden). Für $a = 2$ Å erhält man bei 25° bis zur Konzentration $c \sim 0{,}05$ molar zufällig eine weitgehende Übereinstimmung mit dem Grenzgesetz. Auch mit steigenden „Ionendurchmessern" a werden die Koeffizienten von X_3, X_5 . . . . immer kleiner, so daß auch dann die V_c-Werte sich von denen der Debyeschen zweiten Näherung immer weniger unterscheiden. Soweit sich überschauen läßt, sind nach (17) negative V_c-Werte bei den in Betracht kommenden c- und a-Werten nicht zu erwarten.

Zum zahlenmäßigen Vergleich mit experimentellen Daten sind die berechneten molaren integralen Verdünnungswärmen von 1-1- und 2-2-wertigen Salzen in wäßrigen Lösungen für verschiedene Ionendurchmesser bei 25° C in Fig. 1 und 2 dargestellt. Dabei ist nach Drude[1]) für $D = 79$, für $\frac{dD}{dT} = -0{,}337$ eingesetzt worden, wodurch aber eine erhebliche Unsicherheit von $\pm$ 20 Proz. in den Absolutwerten V_c bedingt sein kann. Als experimentelle Vergleichswerte[2]) kommen die durch entsprechende Extrapolation bis zu $c = 0$ vervollständigten V_c-Kurven der Salze KCl, KF, $CsCl$, $LiBr$, KNO_3 in Betracht[3]). In Fig. 1 und 2 sind die vervollständigten Kurven von $CaSO_4$, $MgSO_4$ sowie einige Einzelwerte der Salzreihen KF, KCl, KBr, KJ und $LiCl$, $NaCl$, KCl, $RbCl$, $CsCl$ eingetragen[1]). Wegen der Unsicherheit in $\frac{dD}{dT}$ mögen die aus dem Vergleich zwischen den experimentellen V_c-Werten und den berechneten V_c-Kurven zu entnehmenden Ionendurchmesser ihren Absolutbeträgen nach, die natürlich der Größenordnung nach verständlich erscheinen, nicht weiter erörtert werden. Wichtiger ist die Tatsache, daß bei den 1-1-wertigen Salzen die Abstufung der Ionendurchmesser vor allem in den Reihen

$$a_{LiCl} < a_{NaCl} < a_{KCl} < a_{RbCl} < a_{CsCl}$$

oder

$$a_{KF} < a_{KCl} < a_{KBr} < a_{KJ}$$

plausibel erscheint, und zwar z. T. bis zu der hohen Konzentration $n/10$, in der man durchaus schon Unstimmigkeiten z. B. durch unvollständige Dissoziation usw. erwarten könnte.

Tabelle I[2]).

Tabelle der gemessenen Werte für $V_{c_1} - V_c$ und $V_{c_1} - V_{c_2}$ in cal/Mol Salz bei 25° C.

	c_1 in Mol Salz/Liter	c_2	c_3	$V_{c_1} - V_{c_2}$	$V_{c_1} - V_{c_3}$
$LiCl$	0,280	0,0693	0,0491	76,4	84,6
$NaCl$	0,316	0,0784	0,0555	52,2	60,6
KCl	0,30	0,10	0,06	37,7	52,4
$RbCl$	0,316	0,0784	0,0555	38,5	45,4
$CsCl$	0,316	0,0784	0,0555	24,2	30,7
KF	0,30	0,10	0,06	64,0	80,0
KCl	0,30	0,10	0,06	37,7	52,4
KBr	0,316	0,0784	0,0555	35,9	44,0
KJ	0,316	0,0784	0,0555	28,8	35,3

Was die 2-2-wertigen Salze anbelangt, so zeigen die gemessenen Werte eine absolute Größe und eine Konzentrationsabhängigkeit, die gut mit den theoretischen Kurven erklärt werden können. Gerade hier zeigt sich der Vorteil von (17) gegenüber der früheren ersten und zweiten Näherungsformel (10) und (7) besonders auffallend, weil so starke positive Abweichungen vom Grenzgesetz durch positive a-Werte nach der zweiten Näherung gar nicht und durch die Unsicherheit in dD/dT kaum erklärt werden könnten.

Allerdings würden die größeren V_c-Werte von $CaSO_4$ gegenüber denen von $MgSO_4$ verlangen, daß Ca^{++} einen kleineren Ionenradius als Mg^{++} besitzt, was nach der Stellung dieser Ionen im periodischen System entgegengesetzt ist wie bei

1) Nach der Drudeschen Interpolationsformel $D = 88{,}23 - 0{,}4044 \cdot t + 0{,}00135 \cdot t^2$. Wied. Ann. **59**, 61, 1896.

2) Unter Verwendung von noch unveröffentlichten Meßergebnissen von J. Monheim und H. Streeck.

3) Vgl. Anm. 1), S. 670 links.

1) Siehe Fußnote 2, S. 675.

2) Die angegebenen Zahlenwerte sollen hauptsächlich die Abstufung erkennen lassen. Ihre Absolutbeträge können u. U. Unsicherheiten von rund 1 cal enthalten.

Digitized by Google

den 1-1-wertigen K- und Cl-Salzen[1]). Vielleicht kann man es dadurch erklären, daß sich bei den 1-1-wertigen Ionen trotz der Hydrathülle die Abstufung der nackten Ionen noch auswirkt, während die stärker hydratisierten 2-wertigen Ionen mit einem um so größeren Durchmesser der Ionen in die Theorie eingehen, je kleiner die nackten Ionen, also je stärker hydratisiert sie sind[2]).

Im allgemeinen läßt sich jedenfalls aus der Prüfung der exakter durchgerechneten Beziehung (17) für V_c mit der Erfahrung sagen, daß für große Verdünnung die Individualität und Konzentrationsabhängigkeit sich befriedigend wiedergeben läßt, besser jedenfalls als mit den früheren Näherungsformeln. Mit anderen Worten läßt sich also aus diesem Vergleich von theoretisch berechneten und gemessenen Verdünnungswärmen, ebenso wie aus zahlreichen anderen Prüfungen der Debye-Hückelschen Theorie der bemerkenswerte Schluß ziehen, daß die physikalischen Grundannahmen, so sehr sie auch zum Teil als Idealisierung anzusprechen sind, doch in allen diesen Fällen zu einer guten Übereinstimmung mit den Tatsachen führen, besonders wenn man die ursprüngliche mathematische Vereinfachung umgeht. Ob und inwieweit doch noch Korrekturen wegen der physikalischen Vereinfachungen angebracht werden müssen, vor allem, ob die starken Elektrolyte auch in sehr verdünnten Lösungen noch nicht ganz dissoziiert sind, kann hieraus heute wohl noch nicht eindeutig beurteilt werden.

§ 5. Eine allgemeine numerische Auswertungsmöglichkeit auch für den unsymmetrischen Fall.

Nach einer uns freundlicherweise zugegangenen brieflichen Mitteilung von La Mer wurde von diesem versucht, die Aktivitätskoeffizienten auch für den unsymmetrischen Fall auf dem von Gronwall, La Mer und Sandved beschrittenen Wege numerisch zu behandeln. Die Ausrechnung von $\Psi_3(x, x)$ ist hier aber bereits so langwierig, daß sie noch nicht durchgeführt worden ist. Während also in dem bedeutend einfacheren symmetrischen Falle die numerische Berechnung bis Ψ_5 keine nennenswerten Schwierigkeiten bot, wird man hier kaum über die Berücksichtigung von Ψ_3 hinauskommen, was natürlich viel weniger befriedigt. Aus diesem Grunde möge für die Berechnung der Verdünnungswärmen ein naheliegendes anderes Verfahren angegeben werden, von dem angenommen werden kann, daß es wohl mit geringerem Arbeitsaufwand zum Ziele führen wird. Ob es sich auch auf die numerische Behandlung der Aktivitätskoeffizienten anwenden lassen wird, ist nicht untersucht worden.

Aus (16) ist zu ersehen, daß es genügt, das Potential numerisch auszuwerten. Zu diesem Zweck werde (1) leicht umgeformt, indem man wie H. Müller (a. a. O.) die dimensionslosen Veränderlichen einführt:

$$\varphi_i = \frac{\varepsilon \psi_i}{kT}, \quad y = \frac{1}{\varkappa r}. \tag{18}$$

Dadurch erhält man eine übersichtlichere Differentialgleichung

$$\frac{d^2\varphi_i}{dy^2} = -\frac{1}{y^4} \cdot \frac{\sum_{j=1}^{s} n_j z_j e^{-z_j \varphi_i}}{\sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2}. \tag{19}$$

Die Randbedingungen gehen entsprechend über in

$$\varphi_i \to 0 \text{ für } y \to 0 \tag{20a}$$

$$\frac{d\varphi_i}{dy} = \frac{\varepsilon^2 z_i \varkappa}{DkT} \text{ für } y = \frac{1}{a_i \varkappa}. \tag{20b}$$

Für einen Elektrolyten vom Typus $Ba^{++}Cl_2^{--}$ erhält man z. B. die Gleichung:

$$\frac{d^2\varphi_i}{dy^2} = \frac{1}{3y^4}(e^{\varphi_i} - e^{-2\varphi_i}).$$

Diese gilt sowohl für die positiven als auch für die negativen Ionen; die Verschiedenheit derLösungen φ_1 und φ_2 selbst ist aus den Randbedingungen zu erkennen. Für K_2SO_4 würde man hingegen finden:

$$\frac{d^2\varphi_i}{dy^2} = \frac{1}{3y^4}(e^{2\varphi_i} - e^{-\varphi_i}).$$

Das ist aber dieselbe Gleichung wie oben, wenn man φ_i durch $-\varphi_i$ ersetzt.

Man bestimmt nun nach einer hier brauchbaren numerischen Methode die Lösungen der Differentialgleichung (19), die durch den Nullpunkt gehen. Durch jeden Punkt der Halbebene $y > 0$ gibt es genau eine Lösung; man bekommt so in jedem Punkt (y, φ_i) ein Linienelement $\left(y, \varphi_i, \frac{d\varphi_i}{dy}\right)$. (Vgl. das Bild dieser Kurvenschar im symmetrischen Fall bei Müller).

Führt man nun noch die leicht verständliche Bezeichnung V_{c_i} ein durch

$$V_c = \sum_{j=1}^{s} V_{c_i},$$

so daß also V_{c_i} den Anteil an der gesamten Ver-

1) Eine ganz ähnliche Umkehrung der Reihenfolge bei 1-wertigen und 2-wertigen Ionen hat auch E. Darmois bei seinen Messungen der Beeinflußbarkeit des optischen Drehungsvermögens von Tartraten durch Zusätze von Alkali- und Erdalkalisalzen beobachtet. Ann. de phys. **10**, 70, 1928.

2) Solche Unstimmigkeiten zeigen sich übrigens auch auf Grund einiger noch im Gang befindlicher Messungen an manchen 1-1-wertigen Salzen.

Digitized by Google

dünnungswärme bedeutet, der von den ν_i Mol Ionen der i-ten Art herrührt (siehe (16)), dann erhält man zu einer Schar von φ_i-Kurven folgendermaßen eine entsprechende Schar von V_{c_i}-Kurven: Zu einem Linienelement $\left(y, \varphi_i, \frac{d\varphi_i}{dy}\right)$ findet sich aus (20b) eine Konzentration (bzw. ein $\varkappa$, was dasselbe bedeutet) und ein „Ionendurchmesser" a_i:

$$\varkappa = \frac{DkT}{\varepsilon^2 z_i}\frac{d\psi_i}{dy}; \quad a_i = \frac{1}{\varkappa y}.$$

Dazu gehört dann ein Punkt der (c, V_{c_i})-Ebene, der derjenigen V_{c_i}-Kurve zugeordnet ist, die dem „Ionendurchmesser" a_i entspricht.

Ein Vorteil dieses Verfahrens liegt nun augenscheinlich darin, daß die Anteile der verschiedenen Ionenarten mit ihren individuellen a-Werten an der Verdünnungswärme getrennt erfaßt werden können. Die bestimmten Ionenkombinationen entsprechenden V_c-Kurven selbst kann man dann durch Addition der V_{c_i}-Kurven, die zu bestimmten a-Werten gehören, erhalten[1]). Ob und inwieweit diese exakteren theoretischen Formeln für höherwertige unsymmetrische Salze mit der Erfahrung übereinstimmen, kann natürlich heute noch nicht gesagt werden. Die Anwendung dieses Verfahrens auf den unsymmetrischen 1-2-wertigen Fall ist im Gange, so daß hier nicht weiter darauf eingegangen werden möge.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde unter Benutzung von Apparaten ausgeführt, die von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften und vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik dankenswerterweise zur Verfügung gestellt waren.

1) Diese hier zum Ausdruck kommende Additivität darf nicht wundernehmen, da sie ja schon in der Grundgleichung (1) mit (3) enthalten ist. — Der a-Wert, der einem gewissen Ion in einem bestimmten Salz entspricht, hängt natürlich im Sinne der Anmerkung 1) S. 671 rechts vom Gegenion ab, so daß z. B. bei KCl und $NaCl$ dem Cl etwas verschiedene a-Werte entsprechen.

München, Chemisches Laboratorium der Bayer. Akademie der Wissenschaften, Phys. Chem. Abtlg., August 1929.

(Eingegangen 16. August 1929.)

Über eine neue Form quantifizierter Energie im Quecksilberatom.

Die Möglichkeit einer Rotation.

Von Ramón G. Loyarte.

1. Allgemeine Gesichtspunkte.

In einer eben erschienenen Arbeit, welche sie dem VI. Kongreß für Physik (Moskau, 6. August 1928) vorlegten, berichten Pavlov und Sueva[1]) über die Resultate ihrer Untersuchungen, welche sie ausgeführt hatten, um endgültig die Existenz von weniger als 4,66 Volt betragenden Potentialen mit dem Quantensprung $1\,S - 2\,p_3$ im Quecksilberdampfe zu beweisen, was ja tatsächlich aus den Messungen von Jarvis[2]) bereits unbestreitbar hervorging.

Die von diesen beiden Forschern gefundenen Potentiale bestätigen nun auf das beste die von dem Unterzeichneten festgestellte Tatsache, daß die neuen Potentiale, welchen kein Quantensprung zwischen den optischen Niveaus entspricht, sich aus diesen durch Addierung oder Subtrahierung mehrfacher ganzer Werte des Potential 1.4 Volts ableiten. In der folgenden Tabelle I sind die Ergebnisse der Untersuchungen von Franck und Einsporn, Loyarte, Jarvis und von Pavlov und Sueva zusammengestellt. Die dritte Kolumne enthält die mittleren Werte der einzelnen Messungen der genannten Forscher und die beiden folgenden ihren Ursprung.

Die Werte 1,65, 2,23, 3,10 und 3,60, welche Pavlov und Sueva trotz ungenügender Übereinstimmung den Sprüngen $1\,S - 3\,p_2 - 5 \times 1{,}4$, $1\,S - 1\,s - 4 \times 1{,}4$, $1\,S - 2\,p_3 - 1{,}4$ ($o\,2\,p_3 - 2\,s$) bzw. $1\,S - 1\,s - 3 \times 1{,}4$ ($o\,\alpha\,2\,p_1 - 3\,s$) zuerteilen, entsprechen also mit ziemlich großer Genauigkeit den Sprüngen $2\,p_3 - 3\,s - 2\,\Delta\nu$; $2\,p_3 - 4\,s - 2\,\Delta\nu$; $2\,p_3 - 3\,s - \Delta\nu$ und $2\,p_3 - 4\,s - \Delta\nu$. Von vornherein durfte man erwarten, daß diese Potentiale — da sie ja nicht von Quantensprüngen herstammen, welche von $1\,S$ ausgehen —, solchen Sprüngen entsprechen mußten, welche mit dem metastabilen $2\,p_3$ beginnen. Das Potential 7,12 Volt, welches die besagten Forscher ebenfalls trotz ungenügender Übereinstimmung dem Sprunge $1\,S - 3\,p_2 - \Delta\nu$ zuerteilen, gehört zu dem Übergang

$$2\,p_3 + \Delta\nu = 5{,}73 + 1{,}4 = 7{,}13 \text{ Volt.}$$

2. Die eben geschilderten Vorgänge stammen von Erscheinungen ab, welche sich im Atom selber vollziehen.

Wenn das Potential 1,4 Volt, welches zu addieren oder zu subtrahieren ist, einem metastabilen

1) Siehe Zeitschr. f. Phys. **54**, 236, 1929.

2) C. W. Jarvis, Resonance and ionization potentials in mercury vapour. Physical Review **27**, 808, 1926.

Digitized by Google

Tabelle I.

Potentiale: Jarvis, Franck u. Einsporn, u. Loyarte	Potentiale: Pavlov u. Sueva	Mittelwerte	Ursprung: Numerische Werte	Ursprung: Optischer Ausdruck
	0,45	0,45	$4{,}66 - 3 \times 1{,}4 = 0{,}46$	$1\,S - 2\,p_3 - 3\,\Delta\nu$
	0,65	0,65	$4{,}86 - 3 \times 1{,}4 = 0{,}66$	$1\,S - 2\,p_2 - 3\,\Delta\nu$
	0,95	0,95	—	—
1,23	1,20	1,225	$5{,}43 - 3 \times 1{,}4 = 1{,}23$	$1\,S - 2\,p_1 - 3\,\Delta\nu$
	1,40	1,40	$\Delta\nu = 1{,}4$	$\Delta\nu$
	1,65	1,65	$4{,}48 - 2 \times 1{,}4 = 1{,}68$	$2\,p_3 - 3\,s - 2\,\Delta\nu$
	1,80	1,80	$4{,}66 - 2 \times 1{,}4 = 1{,}86$	$1\,S - 2\,p_3 - 2\,\Delta\nu$
	2,00	2,00	$4{,}86 - 2 \times 1{,}4 = 2{,}06$	$1\,S - 2\,p_2 - 2\,\Delta\nu$
2,21	2,25	2,23	$5{,}009 - 2 \times 1{,}4 \times 2{,}209$	$2\,p_3 - 4\,s - 2\,\Delta\nu$
	2,60	2,60	$5{,}43 - 2 \times 1{,}4 = 2{,}63$	$1\,S - 2\,p_1 - 2\,\Delta\nu$
2,80	2,85	2,825	$2\,\Delta\nu = 2{,}8$	$2\,\Delta\nu$
	3,10	3,10	$4{,}48 - 1{,}4 = 3{,}08$	$2\,p_3 - 3\,s - \Delta\nu$
3,44	3,45	3,445	$4{,}86 - 1{,}4 = 3{,}46$	$1\,S - 2\,p_2 - \Delta\nu$
	3,60	3,60	$5{,}009 - 1{,}4 = 3{,}609$	$2\,p_3 - 4\,s - \Delta\nu$
3,80	3,85	3,825	$6{,}67 - 2 \times 1{,}4 = 3{,}87$	$1\,S - 2\,P - 2\,\Delta\nu$
4,21	4,15	4,18	$3\,\Delta\nu = 4{,}20$ / $4{,}16$	$3\,\Delta\nu$ / $2\,p_3 - 3\,d_3$
	4,40	4,40	$8{,}58 - 3 \times 1{,}4 = 4{,}38$	$1\,S - 3\,p_2 - 3\,\Delta\nu$
5,32	5,25	5,285	$6{,}67 - 1{,}4 = 5{,}27$	$1\,S - 2\,P - \Delta\nu$
5,76	5,75	5,755	$8{,}58 - 2 \times 1{,}4 = 5{,}78$	$1\,S - 3\,p_2 - 2\,\Delta\nu$
6,04	6,05	6,045	$4{,}66 + 1{,}4 = 6{,}06$	$1\,S - 2\,p_3 + \Delta\nu$
6,30	6,30	6,30	$7{,}69 - 1{,}4 = 6{,}29$ / $4{,}86 + 1{,}4 = 6{,}26$	$1\,S - 1\,s - \Delta\nu$ / $1\,S - 2\,p_2 + \Delta\nu$
7,12	7,10	7,11	$5{,}73 + 1{,}4 = 7{,}13$	$2\,p_3 + \Delta\nu$
7,46	7,45	7,445	$4{,}66 + 2 \times 1{,}4 = 7{,}46$	$1\,S - 2\,p_3 + 2\,\Delta\nu$
7,73	7,70	7,715	$4{,}86 + 2 \times 1{,}4 = 7{,}66$	$1\,S - 2\,p_2 + 2\,\Delta\nu$
8,12	8,05	8,08	$9{,}44 - 1{,}4 = 8{,}04$ / $6{,}67 + 1{,}4 = 8{,}07$	$1\,S - 4\,p_2 - \Delta\nu$ / $1\,S - 2\,P + \Delta\nu$
8,86	8,85	8,855	$4{,}66 + 3 \times 1{,}4 = 8{,}86$	$1\,S - 2\,p_3 + 3\,\Delta\nu$
9,21	9,00	9,10	$4{,}86 + 3 \times 1{,}4 = 9{,}06$ / $7{,}69 + 1{,}4 = 9{,}09$	$1\,S - 2\,p_2 + 3\,\Delta\nu$ / $1\,S - 1\,s + \Delta\nu$
	9,45	9,45	$6{,}67 + 2 \times 1{,}4 = 9{,}47$	$1\,S - 2\,P + 2\,\Delta\nu$
10,88		10,88	$2 \times 4{,}66 + 1{,}4 = 10{,}74$ / $4{,}66 + 4{,}86 + 1{,}4 = 10{,}92$	$2\,[1\,S - 2\,p_3] + \Delta\nu$ / $[1\,S - 2\,p_3] + [1\,S - 2\,p_2] + \Delta\nu$
11,74		11,74	$10{,}39 + 1{,}4 = 11{,}79$	$1\,S + 1{,}4$

Atom (oder einem Hg_2 usw. Molekül) entspräche, könnte man unmöglich die Existenz von Potentialen, welche sich von denjenigen ableiten, die den Übergängen der leuchtenden Elektronen zwischen den optischen Niveaus entsprechen, durch Abzug eines vielfachen Ganzen jenes Potentiales erklären. Wenn nur glatt 1,4, nicht aber seine Vielfachen übrig blieben, könnte man — trotzdem die Wahrscheinlichkeit gering ist — ein gleichzeitiges Zusammenstoßen eines Elektrons sowie eines metastabilen Atoms (oder eines angenommenen Moleküls) mit einem Atom vermuten, und müßte dem metastabilen Atom eine aufgespeicherte Energie zuschreiben, welche 1,4 Volt entspricht. Das Atom würde dann von dem Elektron und von dem metastabilen Atome die Energie bekommen, welche für den Sprung eines seiner Elektronen zwischen dem Niveau $1\,S$ (und dem Niveau $2\,p_3$) und einem der übrigen Niveaus nötig ist. Um das Erscheinen von Potentialen zu erklären, welche aus den gewöhnlichen durch Subtrahieren von $2 \times 1{,}4$, $3 \times 1{,}4$, usw. zustande kommen, müßte man nicht nur vermuten, daß in dem angenommenen metastabilen Atom (oder Molekül) sich eine Energie anhäuft, die den vielfachen Ganzen von 1,4 Volt entspricht, sondern man müßte auch die Gleichzeitigkeit der Zusammenstöße (wie in dem vorigen Falle) und die Abgabe der Energien an das Atom vermuten. Da das sehr wenig wahrscheinlich ist und man notgedrungenerweise annehmen muß, daß in irgendeinem Teile des Quecksilberdampfes eine aufgespeicherte quantifizierte Energie vorhanden ist, die in Anregungs-Energie übergehen kann, so gewinnt man die Gewißheit, daß jene Energie sich innerhalb des Atoms selber aufspeichert.

Der definitive Beweis für die Richtigkeit einer solchen Vermutung kann nur auf optischem d. h. spektroskopischem Wege erbracht werden. Wenn jenes Potential einen Energiewechsel des

Digitized by Google

Atoms bedeutet, der sich in einem einzigen Akte vollzieht, dann ist es klar, daß durch den umgekehrten Vorgang die Atome eine Strahlung aussenden müssen, deren Wellenzahlen pro cm den Wellenzahlen der optischen Linien der Serien plus oder minus einem vielfachen Ganzen der Wellenzahl, die dem Potential 1,4 Volt oder einem ganz nahen gleich ist, entsprechen.

Die systematische Forschung ergibt nun einwandfrei, daß die fraglichen Vorgänge tatsächlich in dieser Form sich abspielen. Die folgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse dieser Untersuchung, wobei für das Additions-Potential ein Wert von ungefähr 1,4 Volt angenommen wurde, so daß ihm also eine Wellenzahl $\Delta\nu = 11\,316$ pro cm entspricht.

Mit diesem einzigen Intervalle und seinen vielfachen Ganzen wurden die Wellenzahlen der optischen Linien berechnet, welche nach unserer Vermutung vorhanden sein müssen.

Diejenigen Linien, welche, wie angegeben, von uns beobachtet wurden, wurden mit dem Hilgerschen Quarzspektrographen $E\,3$, dem kleinen Quarzspektrographen $E\,37$, welcher von 1850 bis 8000 Å reicht, und, was die sichtbare Gegend anbetrifft, mit dem $D\,78$ untersucht. Als Lichtquellen wurden eine Quecksilberbogenlampe benutzt, welche man derart mit einem 5 Ampere-Strome brennen ließ, daß der positive Pol durch einen starken Luftstrom abgekühlt wurde, sowie eine, mit einem mittleren Quarzrohr versehene Geißlersche Röhre. Als Muster dienten die Serienlinien des Quecksilbers selber, und an einigen Stellen, wo die Identifikation vielleicht unsicher war, die Serienlinien des Aluminium und des Cadmium. Die Platten wurden mit einem Zeissschen Komparator gemessen. Über die Spektren, welche sich auf unsere Messungen beziehen, soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Die Resultate, welche wir eben auseinandergesetzt haben, zeigen daß innerhalb des Atoms sich eine quantifizierte Energie aufspeichert, welche verschieden ist von der Anregungsenergie, von letzterer aber abstammen kann.

Die Tatsache, daß in allen Kombinationslinien, 11 316 oder die Vielfachen dieser Zahl als Addend bzw. Subtrahend von der Wellenzahl der Serienlinien auftritt, und daß das Gleiche auch dann stattfindet, wenn im Atomgebäude eines der leuchtenden Elektronen fehlt, führt zu der Überzeugung, daß die quantifizierte Energie, welche wir im Auge haben, nicht von jenen Elektronen, sondern anderswie vom Atome aufgespeichert wird.

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Wellenlängen ist außerordentlich zufriedenstellend, denn bei 12 Linien ist der Unterschied Null, bei 19 gleich oder weniger als 0,1 Å, bei 20 weniger als 0,2 Å, bei 7 weniger als 0,3 Å, bei 10 weniger als 0,4 Å., bei 8 weniger als 0,5 Å. Andererseits ersieht man aus dem Werke Kaysers, daß die von verschiedenen Experimentatoren für die gleichen Linien angegebenen Werte sehr häufig um 0,5 Å voneinander abweichen.

Tabelle II.

Die den vermutlichen Sprüngen der Rotation entsprechenden Linien.

Linien	Wellenzahl pro cm ν_c	Berechnete Wellenlänge λ_c	Beobachtete Wellenlänge λ_o	Beobachter
$\Delta\,\nu$	11 316	8834	8832	McLennan
$2\,\Delta\,\nu$	22 632	4417,2	4417	Stiles
$3\,\Delta\,\nu$	33 948	2944,8	—	—
$4\,\Delta\,\nu$	45 264	2208,6	2208,53[1])	Loyarte

Außerdem machen sich im System der Kombinations-Triplette der klassifizierten Quecksilberlinien ebenfalls Unterschiede zwischen den berechneten und den beobachteten Wellenlängen von mehreren Zehntel Å.-E. bemerkbar. Zum Belege dafür geben wir im folgenden einige Werte, welche diese Unterschiede beleuchten, aus dem Werke von Paschen-Götze, Serien-Gesetze der Linienspektren.

Linie	Berechnete Wellenlänge λ_c	Beobachtete Wellenlänge λ_o
$2\,p_1 - 4\,p_1$	3 049,8	3 050,40
$2\,p_1 - 9\,p_1$	2 579,9	2 579,58
$2\,p_2 - 3\,p_1$	3 144,2	3 144,55
$3\,p_1 - 4\,d_1$	16 882	16 921
$3\,p_2 - 4\,d_2$	13 426	13 434,6

3. Die neue quantifizierte Energieform ist Atomrotationsenergie.

Es gibt nichts, was prinzipiell einer Rotation des gesamten Atomgebäudes widerspräche; andererseits sind auch die Elektronen durch eine Rotationsbewegung belebt, wie es Uhlenbeck und Goudsmith festgestellt haben. Die Erscheinungen, welche bei den Untersuchungen über die kritischen Potentiale des Quecksilbers

1) Schwache, aber deutliche Linie, im Bogenlicht (Quarzlampe von 5 Amp.) erhalten. Um sie zu messen, wurde oberhalb des betr. Spektrums, vermittels des Hartmannschen Diaphragmas das Funkenspektrum des Aluminium aufgenommen und zwischen die beiden Linien 2204,66 und 2210,040 interpoliert.

Digitized by Google

Tabelle III.

Linien	Kombination	Wellenzahl pro cm ν_c	Berechnete Wellenlänge λ_c	Beobachtete Wellenlänge λ_o	Beobachter
$1S-2p_3$	$1S-2p_3-\Delta\nu$	26 326	3 797,4	3 797,4	Stiles
				3 797,6	Eder u. Valenta
$\lambda = 2656$	$+\Delta\nu$	48 958	2 041,9	2 042,2	Dejardin
$\nu = 37\,642$				2 042,3	Bayen
$1S-2p_2$	$1S-2p_2-\Delta\nu$	28 097	3 558,1	3 558,2	Stark
$\lambda = 2\,536,5$	$+\Delta\nu$	50 729	1 971,2	1 971,4	Loyarte
$\nu = 39\,413$	$+2\Delta\nu$	62 045	1 611,7	1 611,9	Carroll
	$+3\Delta\nu$	73 361	1 363,1	1 362,4	Carroll
$1S-2p_1$	$1S-2p_1+\Delta\nu$	55 357	1 806,5	1 806,5	Lyman
$\lambda = 2\,271$	$+2\Delta\nu$	66 673	1 499,8	1 499,5	Carroll
$\nu = 44\,041$	$+3\Delta\nu$	77 989	1 282,2	1 282,4	Carroll
$1S-2P$	$1S-2P-\Delta\nu$	42 749,7	2 338,6	2 338,2[1])	Loyarte
				3 179,3	Cardaun
$\lambda = 1849{,}57$	$-2\Delta\nu$	31 433,7	3 180,4	3 181,2 ± 1	Bloch
$\nu = 54\,065{,}7$	$-3\Delta\nu$	20 117,7	4 969,4	4 970	$(1s-mP)$
$1S-3P$	$1S-3P-\Delta\nu$	59 977	1 667,3	1 667,3	Carroll
				2 054	Mc Lennan
$\lambda = 1\,402{,}7$	$-2\Delta\nu$	48 661	2 054,4	2 054,5	Lehmann u. Straubel
				2 054,67	Bayen
$\nu = 71\,293$	$-3\Delta\nu$	37 345	2 676,9	—	—
	$-4\Delta\nu$	26 029	3 840,8	3 840,5	Eder u. Valenta, Stark
				3 840,47	Stiles
$1S-4P$	$1S-4P+\Delta\nu$	90 126	1 109,6	1 110,1	Carroll
$\lambda = 1\,268{,}82$	$-\Delta\nu$	67 494	1 481,6	1 481,6	Lyman
$\nu = 78\,810$	$-2\Delta\nu$	56 178	1 780	1 780	Lyman
	$-3\Delta\nu$	44 862	2 228,4	2 228,4	Dejardin
$1S-5P$	$1S-5P-3\Delta\nu$	46 006	2 172,9	2 173,1	Lehmann u. Straubel
$\lambda = 1\,250{,}56$	$-4\Delta\nu$	34 690,3	2 881,8	2 882,2	Eder u. Valenta
				4 276,7	Eder u. Valenta; Stark
$\nu = 79\,954{,}3$	$-5\Delta\nu$	23 374,3	4 277,1	4 277,57	Stiles
$2S-4P$	$2S-4P+\Delta\nu$	26 201	3 815,5	3 816,3	Eder u. Valenta
$\lambda = 6\,716{,}45$	$+2\Delta\nu$	37 517	2 664,7	2 664,1	Exner u. Haschek
$\nu = 14\,884{,}8$					
				3 655	Kayser u. Runge
$2S-5P$	$2S-5P+\Delta\nu$	27 352	3 655	3 654,96	Exner u. Haschek
				3 654,9	Stark
				2 584,74	Stiles, Eder, Valenta
$\lambda = 6\,234{,}35$	$+2\Delta\nu$	38 668	2 585,3	2 584,8	Exner u. Haschek
$\nu = 16\,036$	$+3\Delta\nu$	49 984	2 000	2 000,7	Dejardin
$2S-6P$					
$\lambda = 5\,803{,}55$	$S-6P+\Delta\nu$	28 542,1	3 502,6	3 502,6	Stark
$\nu = 17\,226{,}1$					
$2S-7P$	$2S-7P+\Delta\nu$	29 331,4	3 408,4	3 408,37 u	Loyarte
$\lambda = 5\,549{,}28$					
$\nu = 18\,015{,}4$	$+2\Delta\nu$	40 647,4	2 459,5	2 459,6	Eder u. Valenta
$2P-3S$	$2P-3S+\Delta\nu$	31 658	3 158,8	3 158,5	Eder u. Valenta
$\lambda = 4\,916{,}04$	$+2\Delta$	42 974	2 327	2 327,5	Eder u. Valenta
$\nu = 20341{,}7$					
$2P-4S$	$2P-4S+\Delta\nu$	35 651	2 804,1	2 804,5[2])	Exner; Stiles
$\lambda = 4\,108{,}08$				2 804,4[2])	Eder u. Valenta
$\nu = 24\,335$	$+2\Delta\nu$	46 967	2 128,5	2 128,5	Dejardin

1) „Sehr schwach" im Geißlerrohr.
2) Linie $2p-md$.

Digitized by Google

Tabelle III. (Fortsetzung.)

Linien	Kombination	Wellenzahl pro cm ν_c	Berechnete Wellenlänge λ_c	Beobachtete Wellenlänge λ_o	Beobachter
$2P - 5S$					
$\lambda = 3\,801{,}67$	$2P - 5S + \Delta\nu$	37 613	2 657,8	2 658,3	Exner u. Haschek
$\nu = 26\,297$					
$1S - 3p_2$					
$\lambda = 1\,435{,}63$	$1S - 3p_2 + \Delta\nu$	80 974	1 235	1 235,4	Carroll
$\nu = 69\,658$					
$2P - 3D$					
$\lambda = 5\,790{,}66$	$2P - 3D + \Delta\nu$	28 580	3 498	3 498,6	Stark
$\nu = 17\,264$	$+ 2\Delta\nu$	39 896	2 505,7	2 505 *u*	Kayser u. Runge; Eder u. Valenta
$2P - 4D$	$2P - 4D + 2\Delta\nu$	45 627	2 191	2 191,3 2 190,8	Lehmann, Straubel, Eder u. Valenta
$\lambda = 4\,347{,}5$					Exner u. Haschek
$\nu = 22\,995{,}3$	$+ 3\Delta\nu$	56 943	1 756	1 756	Lyman
$2P - 6D$	$2P - 6D + \Delta\nu$	38 305	2 609,8	2 609,7	Kayser u. Runge Eder u. Valenta
$\lambda = 3\,704{,}22$					
$\nu = 26\,989$	$2P - 6D + 2\Delta\nu$	49 621	2 014,6	2 015,0	Dejardin
$2P - 3d_2$					
$\lambda = 5\,769{,}6$	$2P - 3d_2 + \Delta\nu$	28 643,4	3 490,2	3 490,4	Stark
$\nu = 17\,327{,}4$					
$2P - 2s$					
$\lambda = 12\,071{,}63$	$2P - 2s + \Delta\nu$	19 597,7	5 101,2	5 101,5	Eder u. Valenta
$\nu = 8\,281{,}7$					
$2P - 4s$	$2P - 4s + \Delta\nu$	35 464	2 819	2 820[1]) *u*	Kayser u. Runge
$\lambda = 4\,140{,}03$					
$\nu = 24\,148$	$+ 2\Delta\nu$	46 780	2 137	2 136,6	Lehmann u. Straubel
$2P - 5s$	$P - 5s - \Delta\nu$	14 883	6 717,2	6 716,84[2])	Hermann
	$+ \Delta\nu$	37 515	2 664,8	2 664,1	Exner u. Haschek
$\lambda = 3\,815{,}84$				2 664,5	Eder u. Valenta
$\nu = 26\,199$	$+ 2\Delta\nu$	48 831	2 047,2	2 048	Lehmann u. Straubel
$2p_2 - 2S$	$2p_2 - 2S + \Delta\nu$	35 832	2 790	2 789,5	Loyarte
$\lambda = 4\,077{,}83$					
$\nu = 24\,516$	$+ 2\Delta\nu$	47 148	2 120,3	2 119,8	Dejardin
$2p_2 - 4S$	$2p_2 - 4S - \Delta\nu$	27 672	3 612,7	3 613,6	Stiles
$\lambda = 2\,564{,}1$	$+ \Delta\nu$	50 304	1 987,36	1 987,30	Lehmann u. Straubel
$\nu = 38\,988$					
$2p_2 - 2s$	$2p_2 - 2s + \Delta\nu$	34 254	2 918,5	2 918,3	Loyarte
$\lambda = 4\,358{,}3$	$2p_2 - 2s + 2\Delta\nu$	45 570	2 193,7	2 194,2	Huff
$\nu = 22\,938$					
$2p_2 - 3s$					
$\lambda = 2\,893{,}6$	$2p_2 - 3s + \Delta\nu$	45 865	2 228,2	2 228,36	Dejardin
$\nu = 34\,549$					
$2p_2 - 4D$	$2p_2 - 4D - \Delta\nu$	26 336	3 796	3 795,8	Eder u. Valenta
$\lambda = 2\,655{,}13$	$+ \Delta\nu$	48 968	2 041,5	2 042,18	Dejardin
$\nu = 37\,652$					
$2p_2 - 5D$					
$\lambda = 2\,483{,}83$	$2p_2 - 5D - \Delta\nu$	28 932,6	3 455,4	3 455,2	Stark
$\nu = 40\,248{,}6$					

1) Triplettserie. Unscharf. Vielleicht zwei Linien.
2) $2S - 4P = 6\,716{,}45$? Das Niveau $4P$ ist, wie bekannt, unsicher.

Digitized by Google

Tabelle III. (Fortsetzung.)

Linien	Kombination	Wellenzahl pro cm ν_c	Berechnete Wellenlänge λ_c	Beobachtete Wellenlänge λ_o	Beobachter
$2p_2 - 3d_2$ $\lambda = 3\,125{,}66$ $\nu = 31\,984$	$2p_2 - 3d_2 + \Delta\nu$	43 300	2 308,8	2 308,1	Loyarte
$2p_2 - 4d_2$ $\lambda = 2\,652{,}04$ $\nu = 37\,696$	$2p_2 - 4d_2 - \Delta\nu$	26 380	3 789,7	3 789,8	Stiles
$2p_2 - 5d_2$ $\lambda = 2\,482{,}72$ $\nu = 40\,266$	$2p_2 - 5d_2 - \Delta\nu$	28 950	3 453,2	3 452,7	Stark
$2p_2 - 3d_3$ $\lambda = 3\,131{,}56$ $\nu = 31\,932{,}5$	$2p_2 - 3d_3 - \Delta\nu$	20 616	4 849,3	4 849,4 *u*	Eder u. Valenta
$2p_2 - 4d_3$ $\lambda = 2653{,}68$ $\nu = 37\,672$	$2p_2 - 4d_3 - \Delta\nu$	26 356	3 793,1	3 792,7	Eder u. Valenta
$2p_2 - 5d_3$ $\lambda = 2\,482{,}01$ $\nu = 40\,278{,}01$	$2p_2 - 5d_3 - \Delta\nu$ $- 2\Delta\nu$	28 962,1 17 646	3 451,8 5 665,4	3 451,8 5 665,8	Eder u. Valenta Eder u. Valenta
$2p_2 - 4f$ $\lambda = 2\,642{,}6$ $\nu = 37\,830$	$2p_2 - 4f - \Delta\nu$	26 514	3 770,5	3 770,7	Kayser u. Runge Stark Eder u. Valenta
$2p_1 - 4f$ $\lambda = 2\,799{,}83$ $\nu = 35\,706{,}1$	$2p_1 - 4f - \Delta\nu$	24 390,1	4 098,8	4 098,5	Stiles
$2p_3 - 3s$ $\lambda = 2\,752{,}78$ $\nu = 36\,316$	$2p_3 - 3s - \Delta\nu$ $+ \Delta\nu$	25 000 47 632	3 999,00 2 098,7	3 999,07 2 097,8	Stiles Lehmann u. Straubel
$2p_3 - 3d_3$ $\lambda = 2\,967{,}3$ $\nu = 33\,700{,}6$	$2p_3 - 3d_3 - \Delta\nu$ $2p_3 - 3d_3 + \Delta\nu$	22 385 45 017	4 466,1 2 221,3	4 466,7 2 221,2	Eder u. Valenta Loyarte
$2p_1 - 2s$ $\lambda = 5\,460{,}74$ $\nu = 18\,307$	$2p_1 - 2s + \Delta\nu$ $+ 2\Delta\nu$	29 623 40 939	3 374,8 2 441,9	3 374,6 2 441,2	Stark Loyarte
$2p_1 - 3D$ $\lambda = 3\,663{,}28$ $\nu = 27\,290{,}2$	$2p_1 - 3D + \Delta\nu$ $+ 2\Delta\nu$	38 606,2 49 922,2	2 589,5 2 002,5	— 2 002,24	— Stark
$2p_1 - 4D$ $\lambda = 3\,027{,}48$ $\nu = 33\,021{,}2$	$2p_1 - 4D + \Delta\nu$	44 337	2 254,7	2 254,53	Dejardin
$2p_1 - 3d_2$ $\lambda = 3\,654{,}83$ $\nu = 27\,353$	$2p_1 - 3d_2 - \Delta\nu$ $+ \Delta\nu$ $+ 2\Delta\nu$	16 037 38 669 49 985	6 233,8 2 585,3 1 999,9	6 234,3 2 584,74 1 999,9	Stiles Stiles Eder u. Valenta Exner Dejardin
$2p_1 - 4d_2$ $\lambda = 3\,023{,}47$ $\nu = 33\,065$	$2p_1 - 4d_2 + \Delta\nu$	44 381	2 252,5	2 252,87 2 252,82	Kayser u. Runge Dejardin
$2s - 3p_2$ $\lambda = 13\,673{,}1$ $\nu = 7\,313{,}6$	$2s - 3p_2 + \Delta\nu$	18 629,6	5 366,3	5 365,5	Stark Eder u. Valenta
$2s - 4p_2$ $\lambda = 7\,082{,}01$ $\nu = 14\,116{,}4$	$2s - 4p_2 + \Delta\nu$	25 432,4	3 930,9	3 930,4	Stiles

Digitized by Google

Tabelle III. (Fortsetzung.)

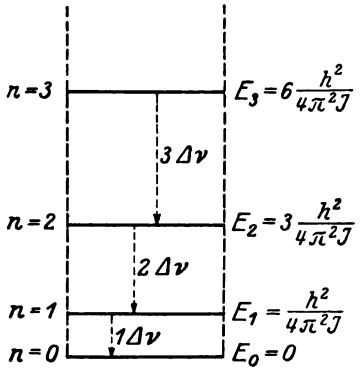
Linien	Kombination	Wellenzahl pro cm ν_c	Berechnete Wellenlänge λ_c	Beobachtete Wellenlänge λ_o	Beobachter
$3D - 5F$					
$\lambda = 11\,887{,}7$	$3D - 5F + \Delta\nu$	19 725,8	5 068,1	5 068,2	Eder u. Valenta
$\nu = 8\,409{,}8$					
$2p_1 - 4s$	$2p_1 - 4s - \Delta\nu$	22 857	4 373,8	4 372,9	Stiles
$\lambda = 2\,925{,}41$					
$\nu = 34\,173{,}4$	$+ \Delta\nu$	45 489	2 197,6	2 197,7	Huff
$2p_1 - 5s$				4 013,7	Eder u. Valenta
$\lambda = 2\,759{,}70$	$2p_1 - 5s - \Delta\nu$	24 909,3	4 013,5	4 013,46	Stiles
$\nu = 36\,225{,}3$				4 013,7	Stark
$2p_1 - 3p_1$				2 598,3	Eder u. Valenta
$\lambda = 3\,680{,}01$	$2p_1 - 3p_1 + \Delta\nu$	38 482	2 597,8	2 598,4	Stiles
$\nu = 27\,166$					
$3d_1 - 4f$	$3d_1 - 4f + \Delta\nu$	17 127,7	5 837,2	5 840,6 ?	Eder u. Valenta
$\lambda = 1\,7202$	$+ 2\Delta\nu$	28 443,7	3 514,7	3 514,6	Stark
$\nu = 5\,811{,}7$	$+ 3\Delta\nu$	39 759,7	2 514,4	2 514,8	Stiles
$2s - 5p_2$				3 522,38	Stiles
$\lambda = 5\,859{,}32$	$2s - 5p_2 + \Delta\nu$	28 378	3 522,8	3 522,8	Stark
$\nu = 17\,062$					
$3D - 4F$					
$\lambda = 16\,921$	$3D - 4F + \Delta\nu$	17 224,2	5 804,2	5 804,3	Kayser u. Runge
$\nu = 5\,908{,}2$	$+ 2\Delta\nu$	28 540,2	3 502,8	3 502,6	Stark
$2p_2 - 6d_3$					
$\lambda = 2\,399{,}74$	$2p_2 - 6d_2 - 2\Delta\nu$	19 026	5 254,2	5 254	Eder u. Valenta
$\nu = 41\,658{,}9$					
$3d_3 - 4f$					
$\lambda = 16\,938{,}9$	$3d_3 - 4f + 2\Delta\nu$	28 534	3 503,6	3 503,5	Stiles
$\nu = 5\,901{,}9$					
$\lambda = 5\,679{,}1$					Stiles
$\nu = 17\,603{,}5$	$\nu + \Delta\nu$	28 919,5	3 456,9	3 456,3	Eder u. Valenta; Stark
	$\nu + 2\Delta\nu$	40 235,5	2 484,6	2 485,5	Stiles
$\lambda = 5\,888{,}79$					Stiles
$\nu = 16\,977$	$\nu + \Delta\nu$	28 293	3 533,4	3 533,5	Eder u. Valenta
				3 533,5	Stark
	$\nu + 2\Delta\nu$	39 609	2 523,9	2 524 u	Exner u. Haschek
$1s - 2p_1$					
$\lambda = 1649{,}85$(vac)	$1s - 2p_1 - \Delta\nu$	49 296	2 027,9	2 027,7	Lehmann u. Straubel
$\nu = 60\,612$					
$1s - 2p_2$	$1s - 2p_2 - \Delta\nu$	40 173,5	2 488,5	2 490,2 ?	Eder u. Valenta; Exner u. Haschek
$\lambda = 1\,941{,}6$					
$\nu = 51\,489{,}5$	$1s - 2p_2 - 2\Delta\nu$	28 857,5	3 464,3	3 464,3	Stark
$2p_1 - 2s$					
$\lambda = 2\,847{,}67$	$2p_1 - 2s + \Delta\nu$	46 422	2 153,4	2 152,8	Eder u. Valenta
$\nu = 35\,106$					
$2p_2 - 2s$	$2p_2 - 2s - \Delta\nu$	32 910	3 037,6	3 038,1	Stiles
$\lambda = 2\,260{,}4$	$- 2\Delta\nu$	21 594	4 629,6	4 630,5	Eder u. Valenta
$\nu = 44\,226$					
$2p_1 - 3d_2$				3023,64	Kayser u. Runge
$\lambda = 2\,252{,}94$	$2p_1 - 3d_2 - \Delta\nu$	33 057	3 024,2	3 023,7 ?	Eder u. Valenta
$\nu = 44\,373$				3 023,6	Watson
$2p_2 - 3d_2$					
$\nu = 1869{,}4$(vac)	$2p_2 - 3d_2 - \Delta\nu$	42 177	2 370,2	2 370,21	Loyarte
$\lambda = 53493$					
$2p_1 - 3d_1$					
$\lambda = 2224{,}75$	$2p_1 - 3d_1 - \Delta\nu$	33 619	2 973,6	2 973,05	Stiles
$\nu = 44\,935$					

Digitized by Google

und die Kombinationslinien beobachtet wurden, erklären sich in einfacher und sehr zufriedenstellender Weise durch die Annahme, daß das Atom imstande ist, durch Rotation eine quantifizierte Energie anzuhäufen, deren diskrete Werte durch folgende Formel gegeben sind:

$$E_n = n(n+1)\frac{h^2}{8\pi^2 J}. \qquad (1)$$

In dieser Formel, welche die Wellen-Mechanik für einen freiachsigen Rotator angibt, ist $n = 0, 1, 2$, etc., h die Plancksche Konstante und J das Trägheitsmoment des Atoms bezogen auf die Rotationsachse. Die Energien, welche $n = 0, 1, 2, 3$ und 4 entsprechen, sind in Figur durch horizontale Linien dargestellt.



Wenn wir uns auf die angegebenen Niveaus beschränken und in Betracht ziehen, daß gemäß dem Selektionsprinzip n jedesmal nur um eine Einheit variieren kann, dann werden die optischen Linien, welche bei den Übergängen der Rotation zwischen jenen Niveaus entstehen, folgende Wellenzahlen pro cm aufweisen, wobei $C = 3{,}10^{10}$ $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ die Lichtgeschwindigkeit im Äther ausdrückt:

$$\left.\begin{aligned} \Delta\nu &= \frac{1}{C}\frac{h}{4\pi^2 J} && n = 1 \to n = 0 \\ 2\Delta\nu &= 2\frac{1}{C}\frac{h}{4\pi^2 J} && n = 2 \to n = 1 \\ 3\Delta\nu &= 3\frac{1}{C}\frac{h}{4\pi^2 J} && n = 3 \to n = 2 \\ 4\Delta\nu &= 4\frac{1}{C}\frac{h}{4\pi^2 J} && n = 4 \to n = 3. \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

So erklärt sich z. B. die Linie $1S - 2p_2 - \Delta\nu$ durch die Tatsache, daß ein leuchtendes Elektron vom Niveau $2p_2$ zum Niveau $1S$ zu der gleichen Zeit übergeht, in welcher das Atom als Rotator vom energetischen Niveau $n = 0$ zum Niveau $n = 1$ übergeht. Von der Anregungs-Energie $1S - 2p_2$ bleibt im Atom die Menge $\frac{h^2}{4\pi^2 J} = hc\Delta\nu$ angehäuft, der Rest wird in Form einer elektromagnetischen monochromatischen Schwingung emittiert, deren Wellenzahl pro cm $1S - 2p_2 - \Delta\nu$ ist; die Linie $2p_2 - 2S + 2\Delta\nu$ ist durch die Gleichzeitigkeit des Sprunges eines leuchtenden Elektrons vom Niveau $2S$ zum Niveau $2p_2$ mit dem Sprunge der Rotation des Niveaus $n = 2$ zum Niveau $n = 1$ hervorgerufen. In diesem Falle strahlt also gleichzeitig die Rotationsenergie $2\frac{h^2}{4\pi^2 J} = 2hc\Delta\nu$ und diejenige Energie aus, welche dem Übergange $2p_2 - 2S$ entspricht.

4. Der Zusammenstoß eines als Rotator aufgefaßten Atoms mit einem Elektron.

Diese Frage wurde bekanntlich durch Fermi[1]) für den Fall des Zusammenstoßens eines Moleküls mit einem Elektron gelöst, wobei ersteres als fähig angesehen wird, sich um eine feste Achse zu drehen. Es stellte sich hierbei heraus, daß der Zusammenprall quantenhaft ist, und zwar derart, daß die fraglichen Quanten dem rotierenden Körper angehören; dieser gewinnt bzw. verliert eine ganze Rotationsquantenzahl. Das gleiche geschieht natürlich, wenn ein Rotator mit freier Achse in Frage kommt.

Wenn der rotierende Körper von dem Elektron, mit welchem er zusammenprallt, quantifizierte Energie empfangen oder wenn er diesem solche abgeben kann, darf man a priori erwarten, daß, falls die Energie einer seiner Quantensprünge vermehrt durch die Energie des Elektrons, mit welchem er zusammenstößt, gleich ist der vom Atom durch den Übergang eines seiner leuchtenden Elektronen von einem Niveau zum andern aufgespeicherten Energie, dieser Übergang stattfindet. Das ist die Erklärung der Potentiale, welche sich von denen, welche den Serienlinien entsprechen, durch Abzug von 1,4 oder seiner Vielfachen ableiten. Wenn das Elektron genügende Energie besitzt, um gleichzeitig einen Quantenwechsel der Rotation und einen solchen eines leuchtenden Elektrons herbeizuführen, finden jene Übergänge statt.

5. Die spezifische Wärme.

Es ist bekannt, daß der Quecksilberdampf sich bei gewöhnlicher Temperatur bezüglich der spezifischen Wärme so verhält, als ob er nur die drei Freiheitsgrade hätte, welche den Translationen entsprechen. Infolgedessen beträgt seine theoretische spezifische Wärme, welche mit dem

1) Zeitschr. f. Phys. **40**, 399, 1927. Die quantifizierte Rotation eines einatomigen Moleküls ist vom Verfasser zum ersten Male behandelt worden.

Digitized by Google

experimentell festgestellten Werte vollkommen übereinstimmt, $^5/_3$. Wir werden nun zeigen, daß die Rotation des Atoms die besagte Temperatur nicht beeinflußt, ja daß sie nicht einmal innerhalb einer großen Temperaturzone nachweisbar zur Bildung des Mittelwertes der Energie beiträgt.

Die Zahl der Rotatoren, deren Energie E_n dem durch den Wert n charakterisierten Quantenzustand entspricht, wird, falls wir die Wahrscheinlichkeitsdefinierung der statischen Mechanik anwenden, durch folgende Formel ausgedrückt:

$$N_i = N \frac{e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-\frac{E_n}{kT}}}. \tag{3}$$

Die mittlere Energie jener Rotatoren ist:

$$E = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{n=\infty} N_i E_n = \frac{\sum_{n=0}^{n=\infty} E_n e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-\frac{E_n}{kT}}}. \tag{4}$$

Falls

$$E_n = \frac{n(n+1)}{8\pi^2 J} h^2 \tag{5}$$

und in Übereinstimmung mit unserer Vermutung ergibt sich

$$\frac{h^2}{4\pi^2 J} = hc \cdot \Delta\nu \tag{6}$$

weiter

$$E_n = \frac{n(n+1)}{2} h \cdot c \cdot \Delta\nu. \tag{7}$$

Schreibt man außerdem,

$$u = \frac{h \cdot c \cdot \Delta\nu}{kT} \tag{8}$$

so geht (4) über in

$$E = kT \frac{\sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{n(n+1)}{2} u e^{-\frac{n(n+1)}{2} u}}{\sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-\frac{n(n+1)}{2} u}}. \tag{9}$$

Rechnen wir nun den Wert für u bei 0^0 C, d. h. bei $T = 273$, man hat dann

$$\left.\begin{aligned} c &= 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}; \quad h = 6{,}525\ 10^{-27}\ \text{erg sec} \\ k &= 1{,}369 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}} \quad J\Delta\nu = 11316\,\text{cm}^{-1}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Das sind Werte, mit welchen sich ergibt:

$$u = 5{,}928\ 10^3. \tag{11}$$

Den größten Beitrag von Rotationsenergie leisten diejenigen Rotatoren, für welche das Niveau $n = 1$ beträgt. Für diese ergibt (9)

$$\bar{E} = kT \frac{u}{e^u - 1} \tag{12}$$

oder, mit großer Annäherung,

$$\bar{E} = kTue^{-u} = h \cdot c\Delta\nu e^{-\frac{hc\,1\nu}{kT}} \tag{13}$$

dessen Zahlenwert unendlich klein ist.

Der Quecksilberdampf ist also bei dieser Temperatur degeneriert („entartet") und ebenso, wie man sieht, bei viel höheren Temperaturen wie z. B. absolut 2500 Grad. Infolgedessen beträgt trotz der vermuteten quantifizierten Rotation der theoretische Wert der spezifischen Wärme des Quecksilbers nach wie vor $^5/_3$.

6. Ursprung der Quantenrotationen der Quecksilberatome unter den Bedingungen, in welchen die Anregungs-Potentiale bestimmt wurden.

Aus dem vorigen Abschnitt geht bereits hervor, daß die Zahl der Atome mit Rotationsenergie, welche dem Quantenniveau $n = 1$ entspricht, unendlich klein ist. Wir müssen uns also in mehr allgemeiner Weise fragen, wie groß die Zahl der Atome sein mag, welche eine kinetische Translations- oder Rotationsenergie besitzen, welche derjenigen eines Elektrons von 1,4 Volt gleichkommt. Diese Zahl hängt vom Totalwert der Energie und nicht von deren Form ab, und ist durch die Formel 3 des vorigen Paragraphen bestimmt. Was das Prozentverhältnis solcher Atome anbelangt, so ergibt sich ein unendlich kleiner Wert, nämlich

$$\frac{N_i}{N} = e^{-u}. \tag{14}$$

Von den Elektronen, die aus dem Wolframfaden und bei einer vermutlichen Temperatur von absolut 2400 Grad ausgehen, hat 1 pro mille eine Geschwindigkeit, welche größer ist als 1,42 Volt[1]).

Es ist also hervorzuheben, daß weder die Erregung durch Wärme, ja nicht einmal die in der Umgegend des Platin- oder Wolframfadens vorhandene noch die Elektronen, welche von diesem ausgehen, die quantifizierten Rotationen hervorrufen, welche die Atome unter den angegebenen Umständen aufweisen.

Der Ursprung dieser Rotationen muß notwendigerweise direkt oder indirekt optischer Natur sein. Das kontinuierliche Spektrum des glühenden Wolframfadens erstreckt sich bei

1) Siehe Franck und Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, S. 54.

Digitized by Google

hoher Temperatur zweifelsohne bis jenseits von 8832 Å, so daß also das Atom, diese Strahlung aufnehmend, von dem durch $n = 0$ charakterisierten Quantenstadium zu dem durch $n = 1$ charakterisierten übergehen kann, von diesem wiederum zum Quantenstadium $n = 2$, wobei es Photone von der Wellenlänge 4417,2 aufnimmt; und dann schließlich zum Stadium $n = 3$ unter Absorbierung der Strahlung, deren Wellenlänge $\lambda = 2944{,}8$ beträgt. Natürlich müßte das Vorhandensein dieser Absorption direkt auf experimentellem Wege bewiesen werden.

Es gibt nun noch einen anderen Vorgang, bei welchem derartige Rotationen hervorgerufen werden. Das Spektrum des glühenden Wolframfadens erstreckt sich bei hoher Temperatur vom Ultravioletten an bis jenseits der Wellenlänge $\lambda = 2536{,}5$ (bis 2250 nach Grotrian), so daß also durch Absorption des entsprechenden Photon ein leuchtendes Elektron das Niveau $2p_2$ erreicht; hierdurch erhält das Atom einen Vorrat von Energie, welche der kinetischen Energie eines Elektrons von 4,86 Volt gleich ist; davon kann es durch Zusammenprall mit einem andern Atom bis $3 \times 1{,}4$ Volt in Rotationsenergie entweder für sich selbst oder für das andere Atom und den Rest in kinetische Translationsenergie umwandeln: ein Prozeß, welcher ganz demjenigen gleich sein muß, welcher die sensibilisierte Fluoreszenz hervorruft. Mit dieser Energie ($3 \times 1{,}4$ Volt $\times e$) kann der Rotator das Niveau $n = 2$ erreichen.

Schlußfolgerungen.

1. Es wird dargelegt, daß alle zweifellos existierenden Potentiale, welche von Franck und Einsporn, Loyarte, Jarvis und von Pavlov und Sueva beobachtet wurden und keinen Quantensprüngen zwischen den optischen Niveaus der Bogenserien entsprechen, von diesen in außerordentlich zufriedenstellender Weise durch Addition oder Subtraktion von 1,4 Volt oder seiner Vielfachen sich ableiten.

2. Es wird nachgewiesen, daß die betr. Quantenpotentiale einer Energie entsprechen, welche ein einziges Mal und in einem einzigen Akte abgegeben wird; dieser entsteht durch das Zusammenfallen zweier elementarer Akte. Den Beweis dafür gibt das Vorhandensein einer großen Zahl optischer Linien, deren Wellenzahlen pro cm sehr gut mit denjenigen übereinstimmen, welche man durch Summierung bzw. Subtrahierung von 11 316 oder der Vielfachen zu- bzw. von den Wellenzahlen der Serienlinien erhält; die Zahl 11 316 entspricht dem Potential 1,39 Volt.

Diese Tatsachen muß man der Existenz einer quantifizierten Rotation des Quecksilberatoms zuschreiben, deren diskrete Energie derjenigen des freiachsigen Rotators der Wellen-Mechanik entspricht.

4. Es wird gezeigt, daß diese Rotation den theoretischen Wert der spezifischen Wärme ($^5/_3$) des Quecksilberatoms nicht beeinflußt und daß der Quecksilberdampf bei gewöhnlicher wie bei Temperaturen von z. B. absolut 2500 Grad „entartet" ist.

5. Der Mechanismus des Energieaustausches während des Zusammenpralls eines Elektrons mit einem als Rotator aufgefaßten Atom wird dargelegt, ebenso der Ursprung der quantifizierten Rotierung, welche, wie sich herausstellt, die Quecksilberatome unter den Bedingungen besitzen, unter welchen die Anregungs-Potentiale bestimmt wurden.

Universidad de La Plata Instituto de Física
Juli 12/1929.

(Eingegangen 6. August 1929.)

Spektrographische Untersuchung des Koronaeffekts.

Von S. P. Żebrowski.

Mit Tafel XIII, XIV und XV.

Eine optische Untersuchung der Korona, welche hauptsächlich von Peek[1]) durchgeführt ist, betrifft nur den Durchmesser der Koronahaut in ihrem ultravioletten und sichtbaren Teile, wobei Peek darauf hinweist, daß das Verhältnis der Durchmesser gleich

$$\frac{d_{\text{ultr.}}}{d_{\text{sichtb.}}} = 1{,}8$$

ist. Fig. 1 zeigt eine Aufnahme der Korona durch Glas- und Quarzlinsen, die ich erhalten habe bei einer Spannung von 60 KV für einen Leiter mit 0,055 mm Durchmesser. Aus der Aufnahme sehen wir, daß $d_{\text{ultr.}} = 10$ mm, $d_{\text{sichtb.}} = 2{,}5$ mm ist. Nach Korrektion der erhaltenen Durchmesser der Koronaabbildungen zur Elimination der verschiedenen Vergrößerung der beiden Linsen, erhalten wir

$$\frac{d_{\text{ultr.}}}{d_{\text{sichtb.}}} = 1{,}85$$

d. h. ein Wert, welcher dem von Peek gegebenen nahe liegt.

Ich habe eine Reihe von Versuchen angestellt, zur Bestimmung der Intensität der Korona in

1) F. W. Peek, Phénomènes diélectriques dans la technique des hautes tensions. Paris 1924, S. 80.

Digitized by Google

ihrem sichtbaren und ultravioletten Teile. Zu diesem Zwecke wurde das Spektrum der Korona mittels eines Quarzspektrographen photographiert. Die gesamte Anordnung ist auf Fig. 2 wiedergegeben.

Den Drähten von 0,055 mm Durchmesser wurde die Hochspannung von 60 KV zugeführt. Einer von den Drähten wurde vor dem Spalt des Spektrographen befestigt. Der Spektrograph wurde mit diesem Draht verbunden und von der Erde durch entsprechende Porzellanisolatoren isoliert. Infolge der geringen Intensität des Koronalichtes gelang es erst nach einer Reihe von Versuchen das Spektrum bei einer Expositionszeit von nicht weniger als einer halben Stunde zu erhalten. Zur Eichung nach Wellenlängen wurde auf derselben Platte das Spektrum einer Quecksilberlampe aufgenommen (Fig. 3).

Aus der Betrachtung des Koronaspektrums folgt, daß dieses Spektrum aus sieben Hauptgruppen besteht, von denen nur eine, und zwar wie man auf der Fig. sehen kann, sehr schwache, im sichtbaren Teile sich befindet. Die sechs übrigen Gruppen befinden sich im ultravioletten Teile des Spektrums.

Fig. 4 zeigt das nach Wellenlängen eingeteilte Koronaspektrum. Es besteht aus 42 Linien,

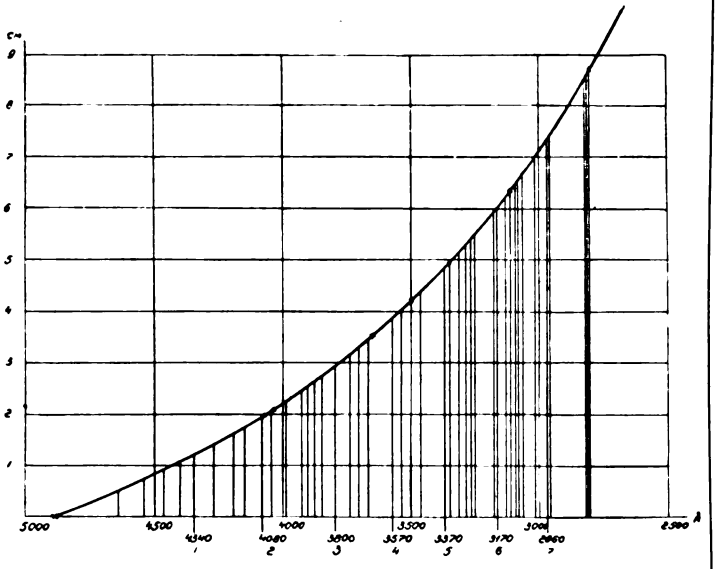


Fig. 4.

deren Wellenlängen in Tabelle 1 angegeben sind. Zum Vergleich sind in derselben Tabelle die entsprechenden Wellenlängen der Linien des Luftspektrums angegeben.

Aus der Tabelle läßt sich sehen, daß das Spektrum der Luft beinahe alle Linien der Korona enthält, außer einigen, die augenscheinlich andern an den Elektroden oder in der Luft befindlichen

Tabelle I.

Linien-nummer	Wellenlänge in Angström. Koronaspektrum	Funkenspektrum nach Neovius[1])
1	4640 Å. E.	
2	4540	4545,1—3
3	4460	4460—3
4	4400	4400—3 *u*
5	4340	4341,8—1 *u*
6	4270	4275,2—1
7	4190	4190—5
8	4150	4152—5
9	4080	4079,1—3
10	4040	4041,5—6 *u*
11	3980	3982,9—4
12	3925	3928,8—2
13	3905	3907,8—1
14	3875	3875,9—1
15	3850	3850,6—3
16	3740	3741,3—1
17	3710	3704,3—
18	3670	—
		nach Hartley und Adeney[2])
19	3575	3576,2
20	3340	3545,2—2 *u*
21	3500	3499,7—1
22	3465	3471,2—2
23	3370	3370,3—2
24	3350	3353,7—3
25	3320	3320—2
26	3280	3274,2—2 *u*
27	3265	3265,2—2
28	3250	3259,9—2
29	3180	—
30	3170	—
31	3130	3134,2—3
32	3115	3122,4—1
33	3100	—
34	3090	—
35	3080	—
36	3065	—
37	3020	3023,1—2
38	2970	—
39	2960	2959,5—2
40	2820	2823,1—2 *u*
41	2815	—
42	2810	—

Körpern angehören. Beim Vergleiche des Koronaspektrums mit dem Luftfunkenspektrum (Fig. 5) sehen wir, daß ihre Gruppenkopflinien zusammenfallen, dagegen ist ein großer Unterschied in der Intensitätsverteilung zu bemerken. Der Grund dafür liegt darin, daß beim Durchbruch des Gases sekundäre Prozesse sich vollziehen und neue Verbindungen gebildet werden, welche wesentlich die Intensitätsverteilung des Spektrums zwischen den Grundlinien verändern (Fig. 5).

1) H. Kayser, Handbuch der Spectroscopie. V. Bd. S. 39. Leipzig 1910.
2) H. Kayser, Handbuch der Spectroscopie. V. Bd. S. 44. Leipzig 1910.

Digitized by Google

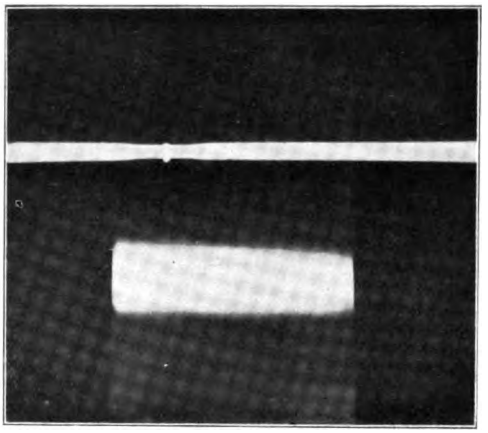


Fig. 1.

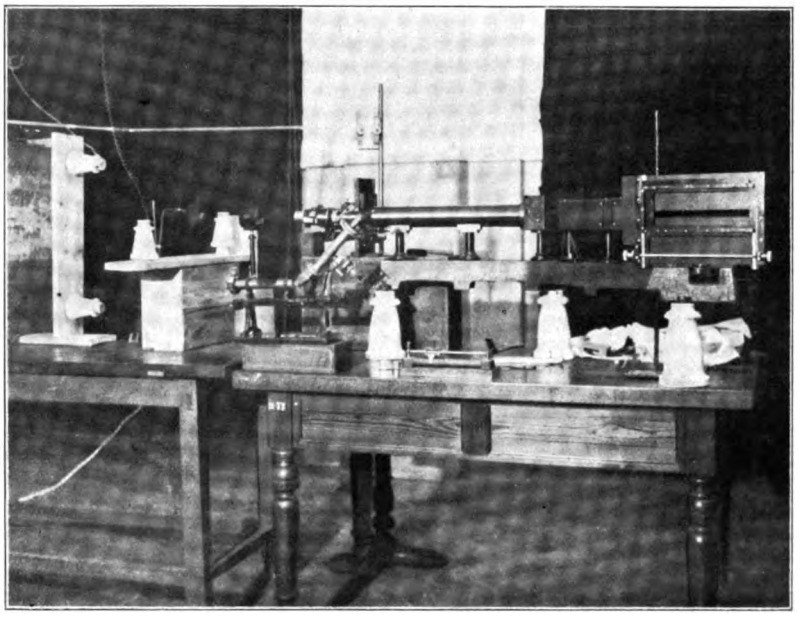


Fig. 2.

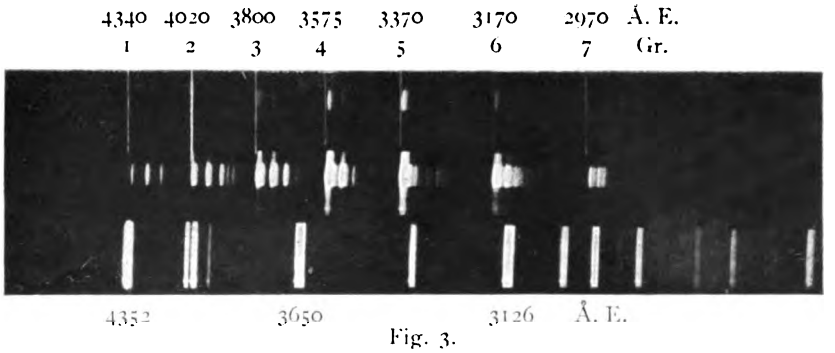


Fig. 3.

Digitized by Google

Digitized by Google

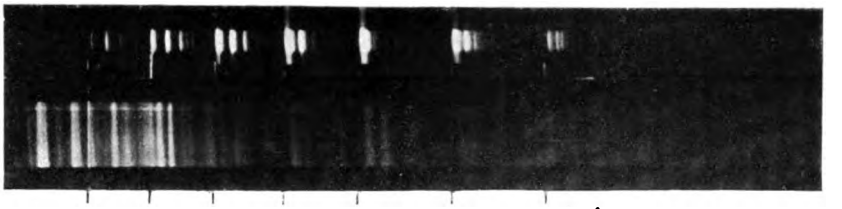


Fig. 5.

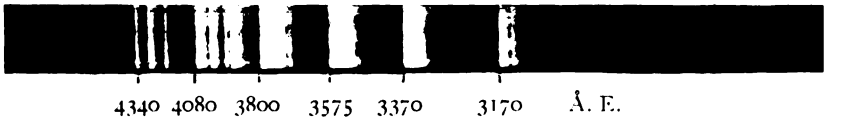


Fig. 6.

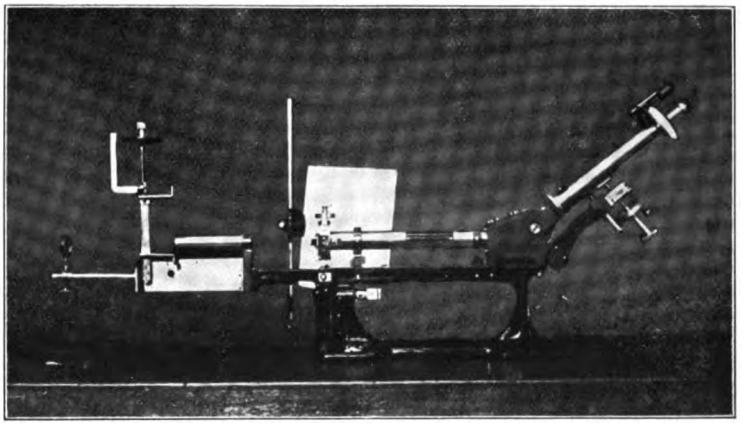


Fig. 8a.

Digitized by Google

Digitized by Google

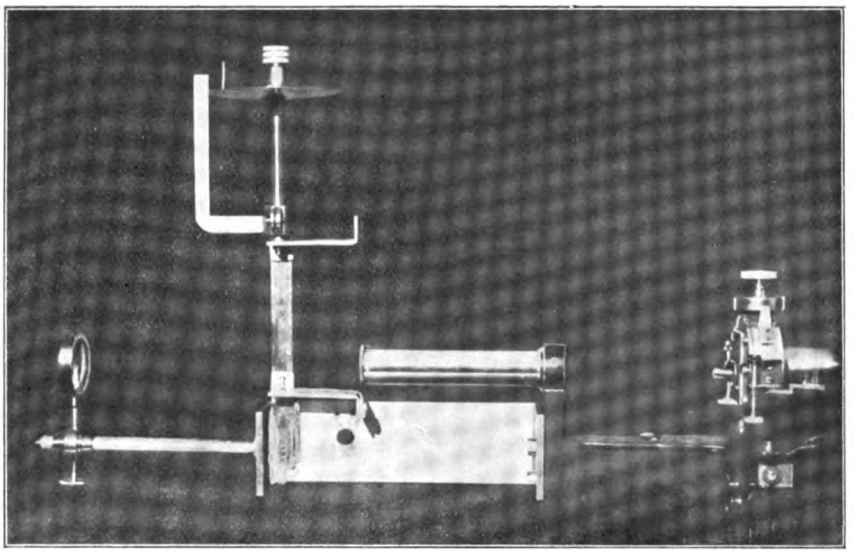


Fig. 8b.

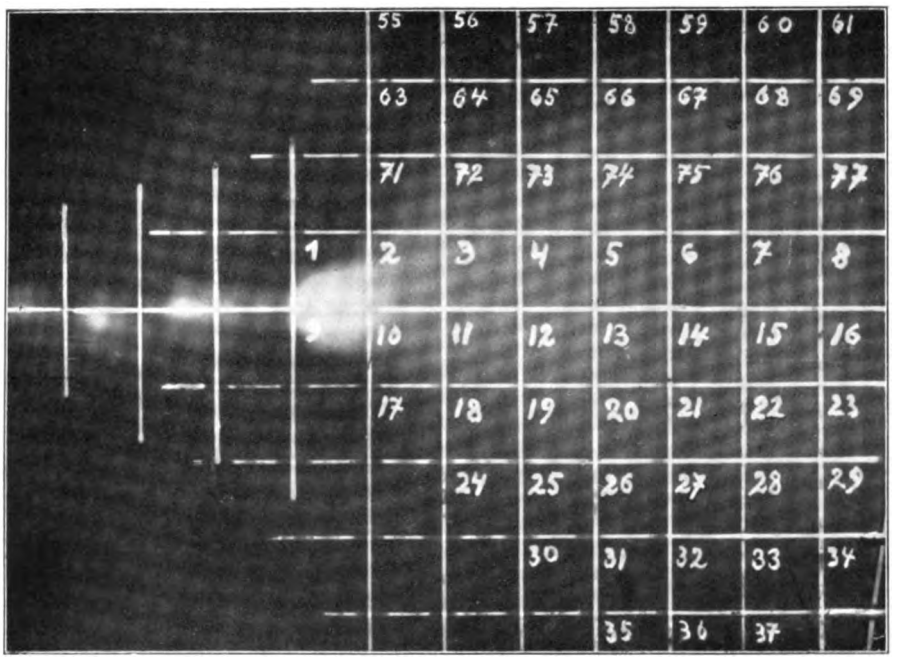


Fig. 11.

Digitized by Google

Digitized by Google

Tabelle II.

Beobachter	Temperatur abs.		Methode
	Positive Elektrode	Negative Elektrode	
Violle	3780 Å. E.	2970	Kalorimetr.
Rosetti	4170	3320	Wärmestrahlung mit Thermosäule
Dewar ca.	6000	—	Wärmestrahlung mit Thermosäule
Crova	3300	—	Wärmestrahlung mit Thermosäule
Wilson u. Gray . . .	3570	2630	Wärmestrahlung, emp. Formel für Strahlung v. Kupferoxyd
Aney u. Festing ca. .	6000	—	Wärmestrahlung
Le Chaterier	4370	3270	Photometrisch in Rot
Wanner	3700—3900	—	Strahlungsgesetz von Wien
Very	3600—4000	—	$\lambda_m T = \text{const.}$
Féry	3750—4150	—	Boltzmann und $T = \text{const.}$
Lummer u. Pringsheim	3750—4200	—	$\lambda_m T = \text{const.}$
Waidner u. Burgeß .	3690	—	Pyrometer Holborn und Kurlbaum
Waidner	3680	—	Pyrometer Wanner
Waidner	3720	—	Pyrometer Le Chatelier
Reich	3700	3140	Pyrometer Wanner u. Photogr.
E. Benedict	4200	—	Isochromaten
Langbein	4200 ± 1 Proz.	—	Isochromaten

Koronaspektrum im Neon.

Zur Erzeugung der Korona in einem einatomen Gase, wurde eine Neonlampe benutzt, deren Spektrum auf Fig. 6 gezeigt ist. Dieses Spektrum ist aus Gruppen ganz ebenso wie das vorige aufgebaut, hat aber einen klarausgeprägten Bandencharakter. Auf dem Spektrogramm sind nur sechs Gruppen vorhanden; augenscheinlich war die siebente Gruppe gänzlich von der Glaswand der Lampe absorbiert[1]).

Es entsteht nun eine wichtige Frage, wie die Energie längs dem Koronaspektrum verteilt ist? Die unmittelbare Messung der Energieverteilung mit Hilfe des Thermoelements, oder Bolometers, ist infolge der schwachen Intensität des Koronaspektrums, mit wesentlichen Schwierigkeiten verbunden. Deshalb wende ich eine indirekte Methode an. Wenn wir einen Radiator mit konstanter Temperatur haben, welcher wesentlich den Strahlungsgesetzen für absolut schwarze Körper folgt, so kann man leicht mit Hilfe der Planckschen Formel die Energieverteilung im Spektrum dieses Radiators finden. Wie bekannt, ist die Energie gleich:

$$J = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1}.$$

Da C_1 proportional J ist, so kann man annehmen, daß $C_1 = 1$; $C_2 = 1{,}43 \cdot 10^8$, wenn die Wellenlänge in Angström gemessen ist. Einen solchen Radiator, dessen Temperatur mit gewisser Annäherung berechnet werden kann, bildet der Krater des Lichtbogens mit Kohlenelektroden. Das bestätigt Tabelle II (aus Hagenbach entnommen).

1) Die siebente Gruppe ist auf den Negativen schwach sichtbar.

Die Temperatur des Kraters, gemessen nach verschiedenen Methoden, [ausgenommen einige

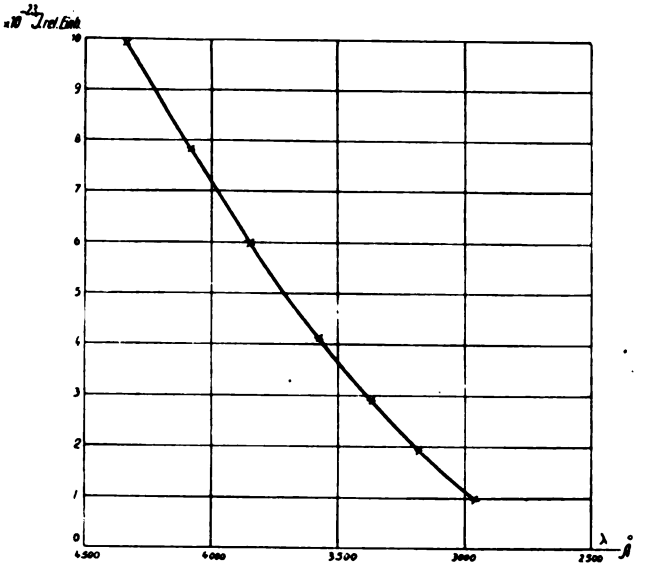


Fig. 7.

nicht zuverlässige Messungen (6000°)] ist ungefähr gleich 3700°. Lummer und Pringsheim haben folgende Formel für den Krater gefunden

$$\lambda_{\max.} T = 2940,$$

wo $\lambda_{\max.}$-Wellenlänge, für welche die Energie das Maximum hat. Für $\lambda_{\max.}$ und T geben sie folgende Werte:

$$\lambda_{\max.} = 0{,}7\mu$$
$$T_{\max.} = 4200^0$$
$$T_{\min.} = 3750^0.$$

Digitized by Google

Zur weiteren Berechnung nehme ich die Temperatur des Kraters gleich $T_{\min.} = 3750^0$ an.

Die Verteilung der Energie des Bogenspektrums, berechnet nach Planck, ist durch die Kurve in Fig. 7 veranschaulicht.

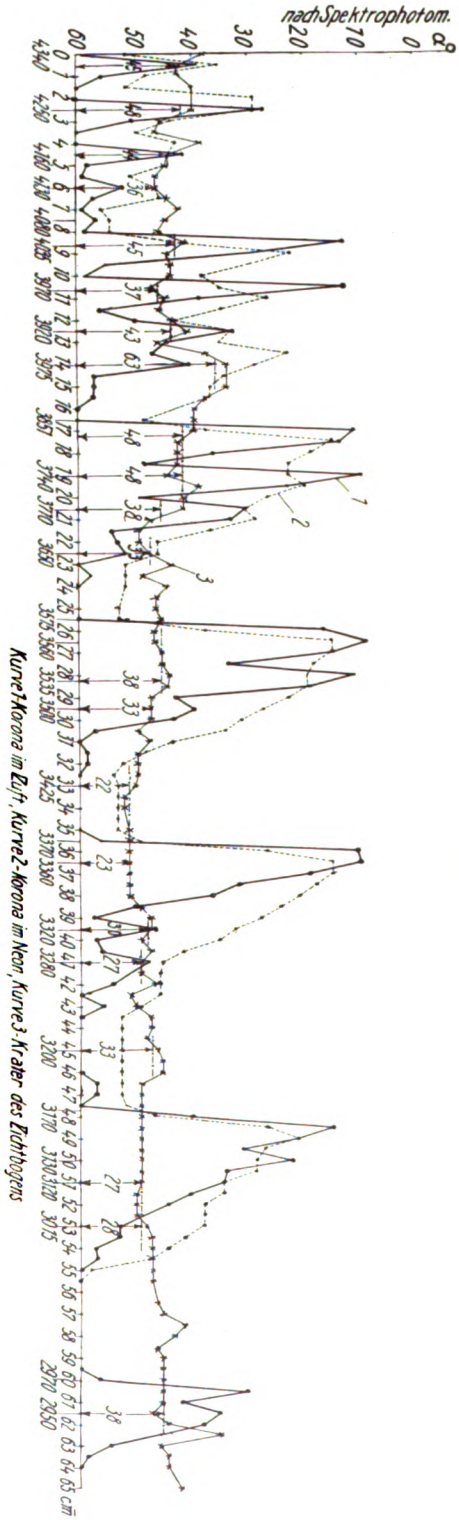


Fig. 9.

Tabelle III gibt die Energie in relativen Einheiten gemessen für verschiedene Wellenlängen des Lichtes: Mittels der Quarzlinse wurde der Krater auf dem Spalt des Spektrographen fokussiert.

Das so erhaltene Spektrum wurde von mir mit Hilfe eines Mikrospektrophotometers photometriert. Diese Anordnung ist in Fig. 8 wiedergegeben.

Tabelle III.

λ	4340	4080	3851	3575	3370	3170	2960 Å. E.
$J \cdot 10^{-23}_{\text{rel. Einh.}}$	9,9	7,85	5,97	4,15	2,89	1,94	0,98

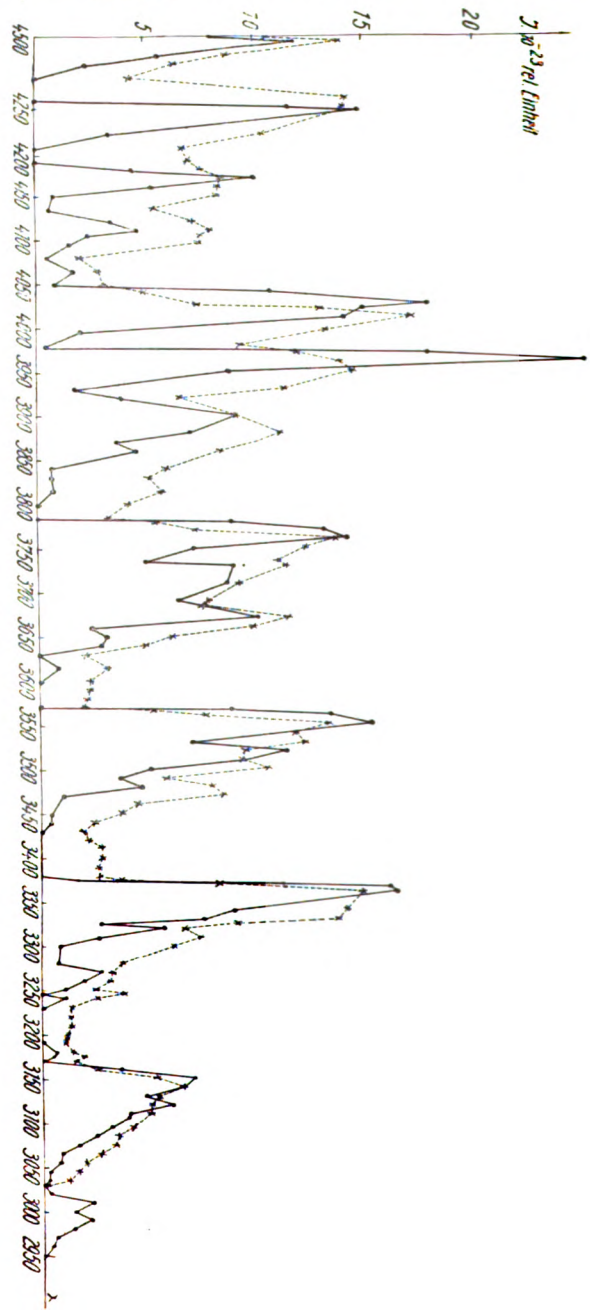


Fig. 10.

Digitized by Google

Tabelle IV.

λ	$J_{rel.}$ Einheit nach Planck	J_{Luft}	J_{Neon}	λ	$J_{rel.}$ Einheit nach Planck	J_{Luft}	J_{Neon}
4330 Å. E.	9,85	8,05	10,6	3550 Å. E.	3,95	15,1	13,2
4325	9,80	11,8	14,0	3540	3,90	11,1	11,6
4310	9,70	5,6	8,83	3530	3,80	6,96	12,1
4300	9,60	2,3	6,45	3520	3,70	11,2	9,3
4285	9,45	—	4,18	3510	3,65	9,35	9,26
4260	9,25	—	14,2	3500	3,60	5,02	10,4
4250	9,15	11,5	14,1	3490	3,60	3,60	5,74
4245	9,13	14,75	14,0	3480	3,50	4,56	7,85
4220	8,90	3,25	10,3	3470	3,40	1,01	8,30
4205	8,77	—	6,82	3460	3,35	—	4,30
4190	8,70	—	7,0	3450	3,30	0,49	3,66
4180	8,60	4,4	7,55	3440	3,30	0,49	2,44
4170	8,50	9,95	8,50	3430	3,25	—	1,92
4160	8,40	5,25	8,40	3420	3,15	—	2,18
4150	8,35	0,81	8,35	3410	3,10	—	2,79
4135	8,20	0,68	5,47	3400	3,05	—	2,74
4120	8,10	3,47	7,20	3390	3,00	—	2,57
4110	8,00	4,67	8,00	3380	2,95	—	2,51
4105	7,95	2,44	7,55	3375	2,90	1,58	3,57
4095	7,90	1,58	7,50	3370	2,85	11,0	8,03
4080	7,80	0,50	1,99	3365	2,80	15,9	11,1
4065	7,70	1,73	2,88	3360	2,80	16,2	14,6
4050	7,60	0,82	3,08	3340	2,75	8,75	13,9
4040	7,50	10,7	4,95	3330	2,70	7,36	13,5
4025	7,40	17,8	7,4	3325	2,65	2,65	8,93
4020	7,30	14,9	13,0	3320	2,60	5,51	6,45
4010	7,20	14,0	17,2	3310	2,55	2,55	5,26
3995	7,10	2,03	13,2	3300	2,50	0,74	5,93
3980	7,00	0,49	9,28	3280	2,45	0,72	3,60
3970	6,90	17,8	11,9	3270	2,40	2,66	3,17
3960	6,85	24,9	13,9	3260	2,35	1,93	3,10
3950	6,75	8,8	14,5	3250	2,30	0,99	2,30
3930	6,60	1,74	11,3	3245	2,25	—	3,68
3920	6,50	3,84	6,50	3240	2,20	1,01	2,48
3900	6,35	9,02	9,02	3230	2,15	—	1,28
3880	6,25	6,95	11,1	3220	2,1	—	1,25
3870	6,15	3,60	10,1	3210	2,07	—	1,31
3860	6,05	4,54	8,35	3200	2,05	—	1,1
3840	5,90	0,7	5,90	3205	2,05	—	1,05
3830	5,80	0,68	5,11	3190	2,0	—	1,05
3815	5,70	0,76	5,7	3180	1,95	0,58	1,37
3800	5,60	—	4,1	3175	1,90	0,49	1,90
3785	5,55	—	3,2	3170	1,85	—	1,45
3780	5,5	8,8	5,28	3160	1,80	3,54	2,48
3770	5,4	13,0	7,16	3150	1,80	6,90	5,22
3760	5,3	14,0	13,6	3140	1,75	6,41	6,41
3750	5,25	7,1	12,2	3130	1,70	4,6	5,24
3735	5,15	4,94	10,9	3120	1,65	5,87	4,90
3730	5,10	8,90	11,3	3110	1,60	3,97	4,75
3710	4,95	8,55	9,15	3105	1,60	3,86	3,74
3700	4,90	2,92	8,87	3095	1,55	3,10	4,03
3690	4,80	6,36	7,73	3085	1,50	2,4	3,36
3685	4,75	7,53	7,53	3075	1,45	1,62	3,25
3670	4,70	10,0	11,4	3065	1,40	0,84	2,61
3660	4,65	2,41	9,8	3055	1,35	0,74	1,92
3650	4,60	3,06	6,14	3045	1,30	0,24	1,62
3640	4,50	2,86	4,90	3035	1,25	0.27	1,17
3630	4,45	—	2,07	3030	1,20	—	0,18
3615	4,35	0,9	3,15	3020	1,20	0,28	—
3600	4,30	—	2,26	3010	1,15	2,24	
3590	4,25	—	2,31	3000	1,15	1,43	—
3580	4,20	—	2,16	2990	1,10	2,14	—
3570	4,10	—	2,0	2980	1,05	1,37	—
3567	4,05	8,66	5,21	2970	1,00	0,54	—
3560	4,00	13,2	7,54	2960	0,95	0,37	—

Digitized by Google

Die Kurven der Fig. 9 zeigen die Verteilung der Schwärzung des Filmes nach der Wellenlänge. Da für alle Aufnahmen die Filme gleich waren (Agfa-Röntgen-Films), so kann man annehmen, daß ihre Empfindlichkeit für dieselben Teile des Spektrums konstant ist. Deshalb erlaubt das Verhältnis der Schwärzungen bei verschiedenen Spektren das Verhältnis der von ihnen absorbierten Energiemengen für entsprechende Wellenlängen zu ermitteln. In der Tat haben die Kontrollversuche gezeigt, daß zwischen der Ablesung am Spektrophotometer, mit welchem die Schwärzung gemessen wurde, und der entsprechenden Energie, in gewissen Grenzen eine Linearbeziehung mit einer Genauigkeit von etwa 5 Proz. festgestellt werden kann.

In Fig. 9 sind drei Kurven gegeben. Die Kurven 1 und 2 geben die Verteilung der Schwärzung des Films nach Wellenlängen für das Koronaspektrum in Luft und Neon. Kurve 3 zeigt dasselbe für den Lichtbogen. Nun ist es nicht schwer die Koronaenergie zu berechnen. In der Tat, wenn wir die Verteilung der Energie im Kraterspektrum des Lichtbogens kennen (Fig. 6), so können wir die Ordinaten der Kurve 3, die die Größe der Winkelablesungen am Spektrophotometer vorstellen, in Energieeinheiten umrechnen. Auf diese Weise können wir für jede Wellenlänge die entsprechende Energie des Koronaspektrums ermitteln, indem wir die Werte der Energie des Lichtbogenspektrums mit dem Verhältnis der Ordinaten der beiden Kurven multiplizieren. Die Fläche, welche von der Kurve begrenzt wird, gibt die ganze Energie des Spektrums in relativen Einheiten. Wenn wir das ganze Spektrogramm in eine Reihe von Elementarflächen zerlegen, so berechnen wir mit Leichtigkeit die ganze Energie des Koronaspektrums. Die Ergebnisse der Rechnung sind in Tabelle IV und Fig. 10 gegeben.

Die Rechnungen zeigen, daß die Koronaenergie in Luft im sichtbaren Gebiete (bis 4000 A°) nur 16,75 Proz. der vollen optischen Energie beträgt. Mit anderen Worten, der ultraviolette Teil ist 5mal stärker als der sichtbare Teil der Korona. Für Neon erhält man entsprechend 23,6 Proz. und 76,4 Proz., d. h. daß der ultraviolette Teil ist nur annähernd 3,2mal stärker als der sichtbare Teil des Spektrums. In Tabelle V, Spalte 4, ist die Energie für Neon gleich 29,4 relativer Einheiten angezeigt. In Wirklichkeit ist aber ein kleinerer Wert erhalten. Man muß aber zulassen, daß eine Gruppe des Spektrums durch das Glas absorbiert wurde. Führt man eine entsprechende Korrektion ein, so erhält man den oben angegebenen Wert. Fig. 10 zeigt die Verteilung der Energie im Koronaspektrum in Luft und Neon.

Fig. 11 zeigt photographisch die Koronaentladung von einer Spitze bei Gleichspannung, wobei die Spitze mit dem negativen Pole eines Ventilgleichrichters verbunden war.

Die Verteilung der Strahlenenergie im Raume für diesen Fall wird durch die Isophoten[1]) in Fig. 12 charakterisiert.

Die Koronaerscheinung an der Spitze bedarf noch vom optischen Standpunkte aus weiterer Untersuchung, da in diesem Falle eine ganze

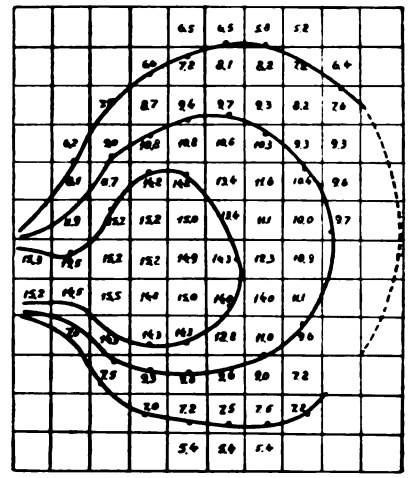


Fig. 12.

Reihe von Erwägungen in Betracht kommen, die nur durch großes Experimentalmaterial unterstützt werden können. Im allgemeinen muß man sagen, daß die Koronaerscheinung vom Standpunkte der elektrischen Prozesse gut untersucht ist, dagegen bleibt vom optischen Standpunkte aus noch viel zu wünschen übrig. Hierbei gibt es leider eine große Lücke. Wenn sie ausgefüllt werden sollte, so würde das ohne Zweifel wesentlich zum Verständnis des komplizierten Prozesses des elektrischen Durchbruchs in Gasen beitragen.

Zum Schluß sage ich meinen innigsten Dank Herrn Prof. B. J. Ugrimoff, dem Dekan der Elektr. Fakultät des Plechanoff-Instituts, für die Unterstützung dieser Untersuchungen, Herrn Prof. N. E. Uspenski, dem Direktor des Instituts, in welchem die beschriebenen Experimente ausgeführt sind und dem Mitarbeiter des Physikalischen Instituts Herrn G. J. Pokrowski, der durch seine wertvollen Hinweise zum wesentlichen Erfolge der vorliegenden Arbeit beigetragen hat.

1) Die Isophoten sind Linien, welche die Punkte mit gleicher Helligkeit vereinigen, d. h. mit gleichem Quantum von Strahlenenergie.

Moskau, Phys. Inst. d. techn. Hochschule, Mai 1929.

S. P. Žebrowski.

(Eingegangen 30. Juli 1929.)

Digitized by Google

Über eine einfache Möglichkeit der anschaulichen Darstellung der Röntgenniveaus durch ein flächenzentriert-kubisches Raumgitterschema.

Von Richard Reinicke.

Fig. 1 zeigt einen aus acht gleich großen Einzelwürfeln zusammengeklebten Würfel der doppelten Kantenlänge. Entsprechend der Tat-

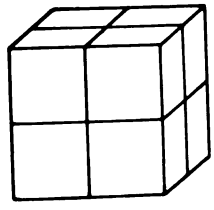


Fig. 1.

sache, daß das Tetraeder der Halbflächner des Würfels ist, wird das Ganze in Fig. 2 in zwei sich um 90° Drehung unterscheidende tetraedrische Zuordnungen zerlegt. In Fig. 3 sind diese nochmals schematisch dargestellt, wobei jede Ecke einen früheren Würfelmittelpunkt repräsentiert.

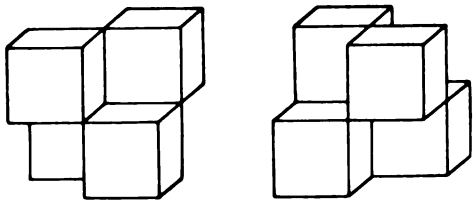


Fig. 2.

Fig. 4 veranschaulicht die Gesamtheit der nach diesem selben Prinzip durch Zusammenbau von lauter Würfeln gewonnenen bisher bekannten Röntgenniveaus. Jeder Würfel, bzw. genauer gesprochen sein Mittelpunkt, ist eine Niveaustufe für sich und trägt die herkömmliche Bezeichnung.

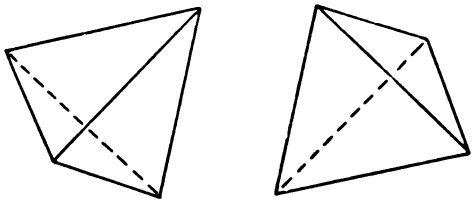


Fig. 3.

Die gegenseitige Zuordnung ist beim Vergleichen mit den Figuren 1 und 2 ohne weiteres erkennbar. An Hand der Abbildungen dürfte es ein Leichtes sein, das zugehörige körperliche Modell aus gleich großen Holzwürfeln selber zusammenzukleben. Zur Erleichterung der Übersicht empfiehlt es sich dabei, die gleichziffrigen Index tragenden Würfel (11, 22, 33, 44) allesamt in einheitlicher Farbe (z. B. grün) anzulegen, während die ungleichziffrig benannten Bestandteile (21, 32, 43) durchgehend etwa rot anzustreichen sind. Der Zusammenhalt des Komplexes wird gemäß den Figuren 1 und 2 durch Einfügen von ungefärbt gebliebenen Hilfswürfeln gewährleistet.

Der Aufbau beginnt zweckmäßigerweise mit dem das K- und das L-Niveau umfassenden Zentralteil. Dessen einzelne Etagen zeigt die linke Hälfte der Fig. 5 der Übersichtlichkeit halber noch einmal besonders von oben her betrachtet (bzw. senkrecht zum Pfeil der Fig. 4 geschnitten) und untereinander gelegt. (Die rechte Hälfte der Figur kommt erst später zur Besprechung.) Die schwarzen Quadrate sind die vier zu innerst gelegenen, einander völlig gleichwertigen Stufen des K-Niveaus, die am besten auch durch schwarze Würfel dargestellt werden.

Die beiden Mittellagen umfassen daneben noch rote 21-Würfel, während die den Polen zugekehrten Schichten nur grüne 11- und 22-Würfel enthalten. Die Figur bringt zugleich zum Ausdruck, wo das Einfügen weißer Stützwürfel unbedingt erforderlich ist. Ist erst der Mittelbau mit seinen K- und L-Niveaus fertiggestellt, so ist das Ankleben der vier tetraedrischen Erker eine Kleinigkeit. Wo in der Fig. 4 noch irgendwelche Zweifel bestehen sollten, schafft ein Blick auf die Figuren 1 und 2 sofort Klarheit.

Das Modell macht die Hauptniveaus durch aufeinander gesetzte Etagen unmittelbar anschaulich. Auch die Anordnung der Unterniveaus läßt einfache geometrische Beziehungen erkennen. Sämtliche Quantenzahlen erhalten auf diese Weise räumlich-geometrische Bedeutung.

Die einzelnen Röntgenlinien kommen bekanntlich durch Energieübergänge zwischen den Niveaustufen zustande. Sämtliche intensiven Linien der verschiedensten Serien werden im Modell durch Vertikalsprünge parallel dem Pfeil der Fig. 4 wiedergegeben. Die stärkste Linie überhaupt, K_α, beruht beispielsweise auf dem Energiesprung

$$L_{22} \rightarrow K.$$

Das nur etwa ein Drittel so starke K_β hat seine Ursache in dem Übergang

$$M_{22} \rightarrow K.$$

Es ist weniger intensiv wegen der leichten Schrägstellung gegen die polare Pfeilachse, dagegen ist es härter infolge der größeren freiwerdenden Fallenergie. Ähnliche Überlegungen gelten von der Linie K_γ, der bekanntlich der

Digitized by Google

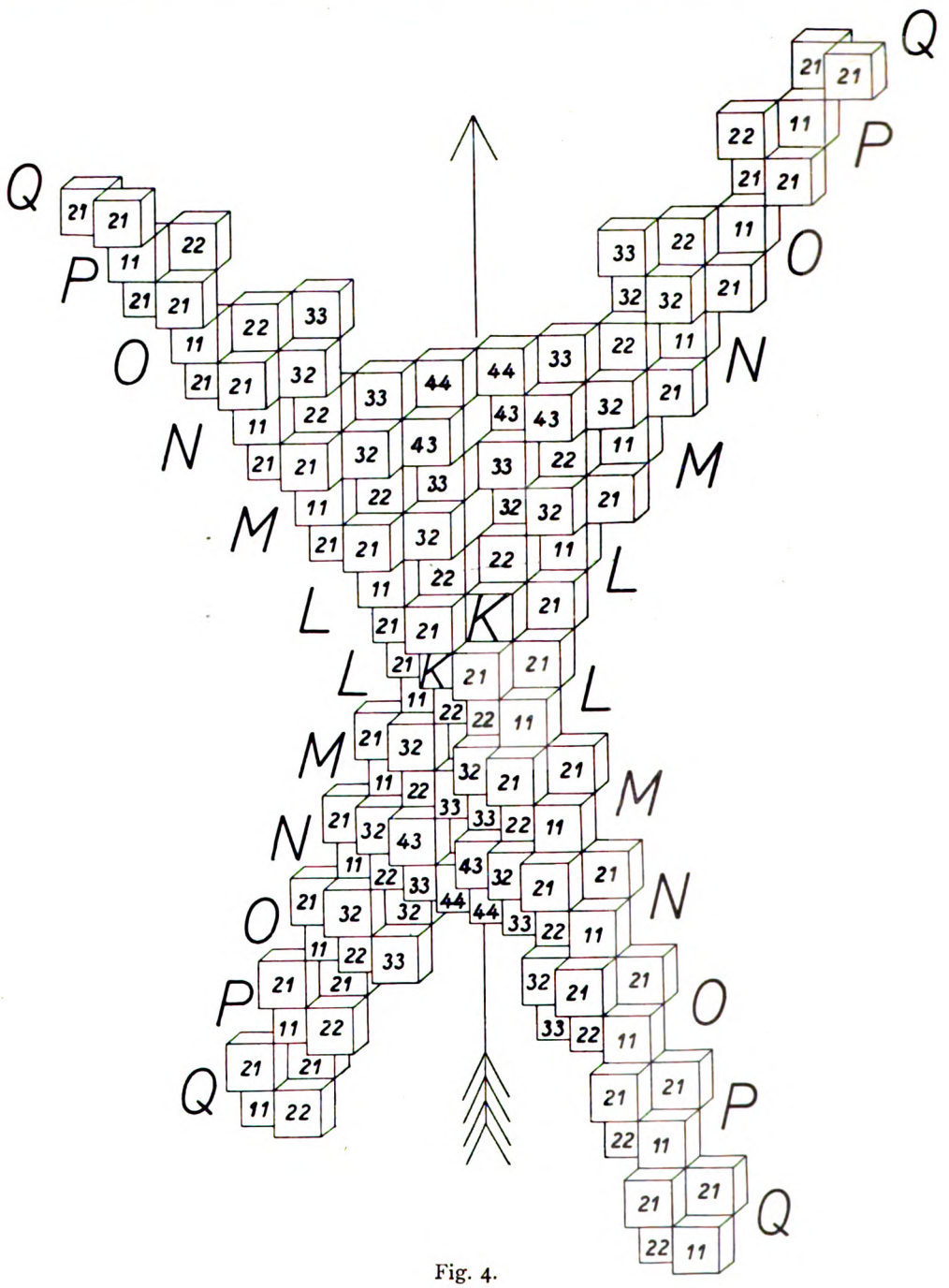


Fig. 4.

Sprung

$$N_{22} \rightarrow K$$

zugeordnet ist. Auch die schwache Linie K_α, ist auf einen Schrägsprung zurückzuführen.

Die entsprechenden Betrachtungen lassen sich konsequent für alle übrigen Serien anstellen.

Ein besonderer Vorzug des Modells ist es, daß es unmittelbar zum Ausdruck bringt, warum wohl die starken Vertikallinien

$$\begin{array}{ll} M_\alpha & N_{44} \rightarrow M_{33} \\ L_\alpha & M_{33} \rightarrow L_{22} \\ K_\alpha & L_{22} \rightarrow K \end{array}$$

existieren, aber keine Linie etwa

$$\begin{array}{l} N_{44} \rightarrow K \\ M_{33} \rightarrow K \\ N_{44} \rightarrow L_{22}\,. \end{array}$$

Hierbei liegt nämlich einfach sterische Hinde-

Digitized by Google

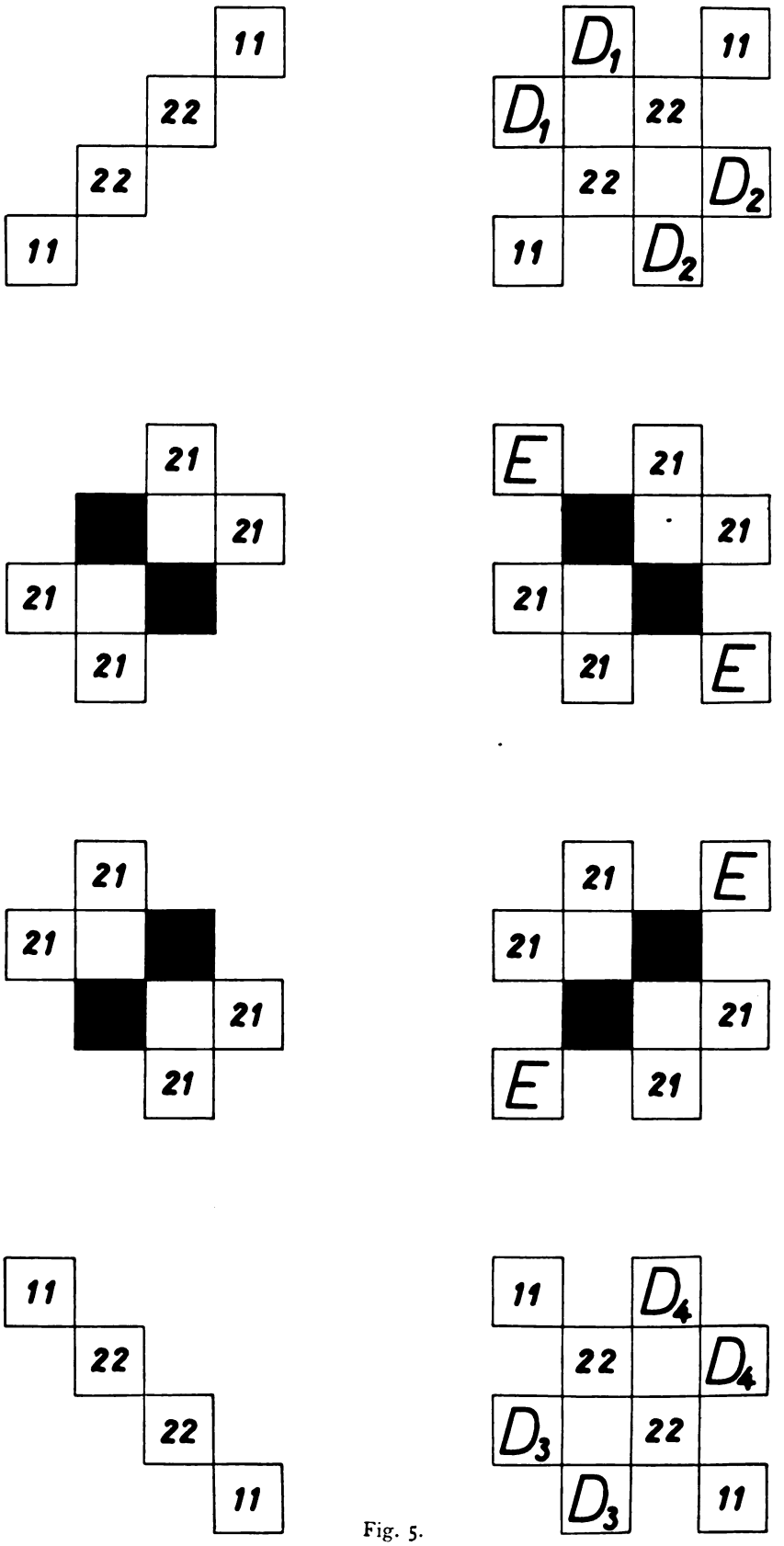


Fig. 5.

Digitized by Google

rung vor. Aus demselben Grunde fehlen auch alle diejenigen Schräglinien, die mitten durch einen dazwischen gelegenen Würfel hindurch führen würden. So findet in unserer Bildersprache ein großer Teil der Kombinations- und Auswahlregeln eine überraschende räumliche Deutung. Die in sehr starken äußeren Feldern beobachtete Durchbrechung der Auswahlregeln bei großen Atomen könnte man durch eine dabei erfolgende Deformation des ganzen Gerüstes mühelos erklären.

Ausgezeichnet kommen bei unserem Modell die bekannten Dublettbeziehungen als Selbstverständlichkeiten heraus.

Das ganze Schema ist gar nichts anderes als ein Ausschnitt aus einem flächenzentrierten kubischen Gitter, wie man es beispielsweise erhält, wenn man sich aus dem Kochsalzgitter die eine Ionenart fortdenkt.

Das Modell birgt noch andere Möglichkeiten in sich, die an den folgenden Figuren erläutert werden sollen. Fig. 6 gibt für den Spezialfall des

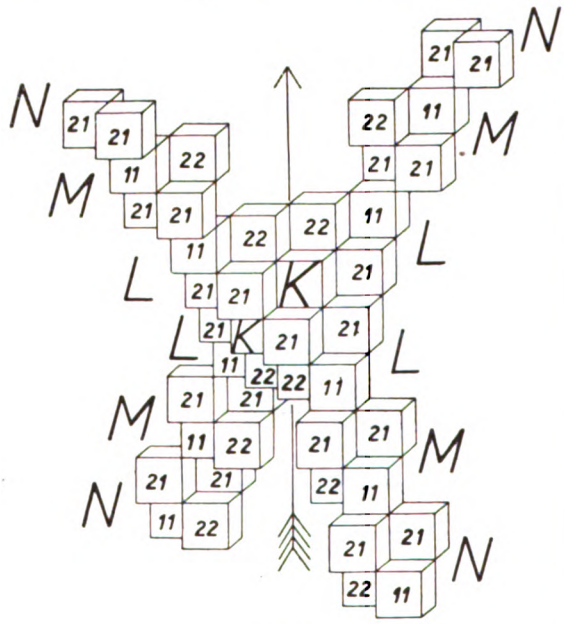


Fig. 6.

Nickels die Gesamtheit der bisher aufgefundenen Röntgenniveaus wieder. Sie umfaßt 48 bunte Würfelchen. Wenn man annimmt, daß jedes davon eine Masseneinheit versinnbildlicht, so fehlen mithin noch 12 Einheiten am Atomgewicht 60 des höchsten Nickelisotops. Diese Zahl wird genau erreicht, wenn man das L-Niveautetraeder zum Würfel auffüllt, wie die rechte Hälfte der Fig. 5 in den maßgebenden Mitteletagen im Vergleich zur unvollständigen linken Hälfte, sowie Fig. 7 in Gesamtansicht erkennen lassen.

Auch die Ordnungszahl kann symbolisiert werden durch die allerdings willkürliche Festsetzung, daß sie gleich der Anzahl der überhaupt eingebauten Würfelpaare sei. Fig. 6 enthält deren, wie sich leicht übersehen läßt, 24. Hierzu treten bei der Vervollständigung zum Würfel die vier D-Paare der rechten Hälfte der Fig. 5, so daß in der Tat die Zahl 28 exakt herauskommt. In diesem Sinne wäre das in Fig. 2 in zwei Ansichten dargestellte Gebilde gar nichts anderes als das Helium mit der Ordnungszahl 2 und der Masse 4. Ganz analoge Betrachtungen gelten von allen übrigen Elementen.

Da alle Isotope desselben Elements die gleiche Ordnungszahl, also dieselbe Anzahl gepaarter Würfel haben, so könnten sie durch das Hinzutreten von mehr oder weniger Einzelwürfeln E (Fig. 5) erklärt werden. In der Tat würde die Differenz hier zur Deutung sämtlicher bis zum Nickel einschließlich bekannten Isotope ausreichen. Das zweite Nickelisotop der Masse 58 würde sich also von dem schon besprochenen

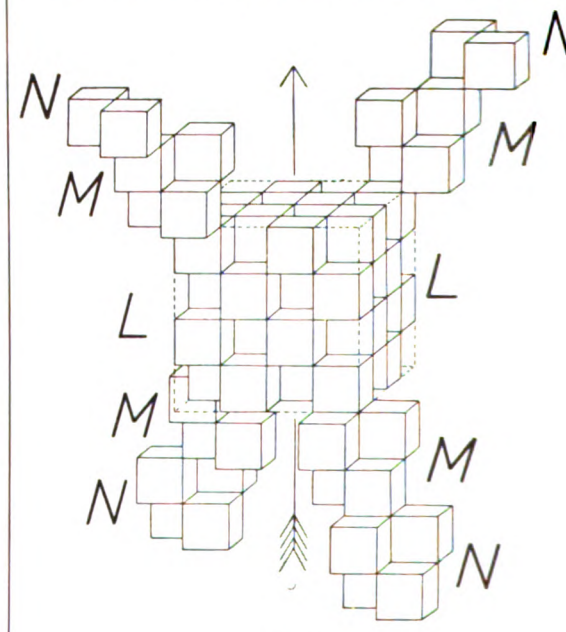


Fig. 7.

durch das Fehlen zweier zentralen Einzelergänzungswürfel E unterscheiden. Beim Kobalt mit der Ordnungszahl 27 und der Masse 59 hätte man ein Paar D als fehlend bzw. nur zur Hälfte besetzt anzunehmen. Das Eisen (Ordnungszahl 26) hätte einen Fehlbestand an zwei solchen Paaren und daneben 2 bzw. alle 4 E.

Außerordentlich merkwürdige Resultate ergeben sich, wenn man die Frage aufwirft, ob sich nicht auch die M-Schale vom Tetraeder zum Würfel auffüllen könne. Es stellt sich nämlich

Digitized by Google

heraus, daß dabei neben weiteren Einzelgruppen gerade 14 Würfelpaare räumlich untergebracht werden können — und das ist genau die Anzahl der Metalle der seltenen Erden. Ihr überwiegend übereinstimmendes chemisches Verhalten würde ganz im bisherigen Sinne in dem Unverändertbleiben der Außenkonstellationen seine Ursache finden.

Eine Analogie zwischen den beiden Auffüllungsvorgängen vom Tetraeder zum Würfel besteht außer diesen zahlenmäßigen Zusammenhängen ferner noch insofern, als sich bekanntlich auch die meisten Metalle der seltenen Erden durch besondere magnetische Eigenschaften auszeichnen. Möglicherweise liegt hier der Schlüssel zu der noch unentwirrten großen Mannigfaltigkeit der optischen Emissions- und Absorptionsspektren.

Nicht rein zufällig bzw. gleichgültig ist endlich die Tatsache, daß sowohl in der Fig. 4 als auch in den Fig. 6 und 7 die vier äußeren Ecken oben und unten verschieden ausgebildet sind. Hier sind nämlich die Hauptvalenzen lokalisiert anzunehmen, und die Figuren würden demzufolge vorwiegend zweiwertige Elemente vorstellen. Es ist in der Tat möglich, unter diesem Gesichtspunkt die chemischen Eigenschaften der sämtlichen Elemente des periodischen Systems einheitlich zu betrachten, einschließlich der durch die Nebenvalenzen bedingten.

Das vorstehend beschriebene Modell ist natürlich nur ein bildliches Symbol mit den Vorzügen, aber auch mit den Schwächen eines solchen. Chemisch läßt sich damit ungeheuer viel anfangen, wie Verfasser bereits gezeigt hat[1]) und in Ausdehnung dieser Betrachtungen auf andere Elemente noch weiter zeigen wird. Aber auch für den Physiker dürfte es von größtem Wert sein, da es, wie mir scheint, eine Möglichkeit eröffnet, endlich den noch nicht entzifferten Spektren beizukommen.

1) Über den gemeinsamen Ursprung aller Atome. I und II. Selbstverlag, München 1928. Neue quantitative Betrachtungen über die Gestalt des Benzolringes sowie über die Stellung seiner sechs Wasserstoffatome. Selbstverlag, München-Schwabing, Germaniastraße 28, 1929.

(Eingegangen 4. Februar 1929.)

Über die Helligkeitsverteilung am Himmel.

Von G. I. Pokrowski.

In dieser Mitteilung wird eine Formel abgeleitet, welche die Helligkeit eines gegebenen Punktes des blauen Himmels als Funktion der Winkelhöhe über dem Horizont und der Winkeldistanz dieses Punktes von der Sonne angibt. Von dieser Formel ausgehend werden die Isophoten auf dem Himmel berechnet. Die Zusammenstellung der Theorie mit den Experimenten von Dorno zeigt im ganzen eine gute Übereinstimmung.

Die theoretischen Fragen der Lichtzerstreuung in der Atmosphäre im Zusammenhang mit der Helligkeitsverteilung auf dem Himmel sind vielmals seit längerer Zeit untersucht worden. Doch ist meines Wissens bis jetzt noch kein Ausdruck gegeben worden, welcher die gesamte Helligkeitsverteilung des blauen Himmels für beliebigen Sonnenstand auch annähernd darstellen könnte.

Es ist inzwischen, von meinen früheren Arbeiten[1]) ausgehend, möglich geworden, einen solchen Ausdruck in ganz allgemeiner Form abzuleiten. Darin besteht der Zweck dieser Mitteilung.

Die Helligkeit H des Himmels kann als Funktion von folgenden zwei Veränderlichen dargestellt werden. Erstens der Winkelhöhe φ des anvisierten Punktes über dem Horizont und zweitens der Winkeldistanz Θ dieses Punktes von der Sonne. Ist die Lage der Sonne bekannt, so ist es möglich, für jeden gegebenen Punkt diese zwei Winkelkoordinaten ohne Mühe zu bestimmen. Andererseits ist es auch möglich, H als eine Funktion von Θ und φ darzustellen.

Betrachten wir zuerst H als Funktion von Θ Hier müssen in erster Linie folgende zwei Faktoren in Betracht gezogen werden: die Interferenz des Lichtes, welches von verschiedenen Zentren bzw. Dichteschwankungen gestreut wird, und die Zerstreuungsfähigkeit dieser Zentren als Funktion von Θ. Zwei streuende Zentren A und B sind schematisch in Fig. 1 dargestellt. Die Entfernung zwischen ihnen ist a. Der Winkel zwischen a und der Richtung der einfallenden Strahlen ist α. Hat das einfallende Licht keine Phasendifferenz, so liegt, wie bekannt, das Hauptinterferenzmaximum des gestreuten Lichtes bei $\Theta = 0^0$. Haben aber die einfallenden Strahlen einen Gangunterschied Δ, so wird dieses Maximum verschoben, und zwar so, daß der entsprechende Winkel Θ einer solchen Gleichung folgt:

$$a \cdot \cos\alpha + \Delta = a \cdot \cos(\alpha - \Theta)$$

1) Zeitschr. f. Phys. **34**, 49, 1925; **34**, 496, 1925; **53**, 67, 1929.

Digitized by Google

daraus erhält man

$$\Delta = a\,[\cos(\alpha - \Theta) - \cos\alpha].$$

Diese Tatsache kann durch folgendes Experiment illustriert werden. Man kann eine Beugung des Lichtes an einem dünnen Draht in bekannter Weise erhalten. In den Strahlengang kann dann ein dünner Zelluloidfilm so eingeführt werden,

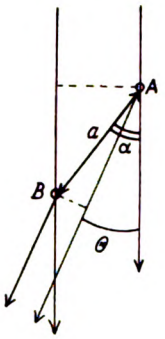


Fig. 1.

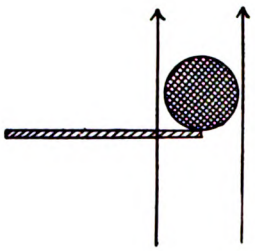


Fig. 2.

wie es die Fig. 2 im Schnitt normal zur Drahtaxe zeigt. Dann erhält man einen Gangunterschied für die Strahlen welche vom Drahte links und rechts vorbeigehen, was eine Verschiebung der Intensitätsmaxima im Beugungsbilde verursacht. Man kann dabei zwei Teile des Beugungsbildes vergleichen, welche verschiedenen Dicken der Zelluloidfilme entsprechen. Fig. 3 gibt eine Photographie des Beugungsbildes an

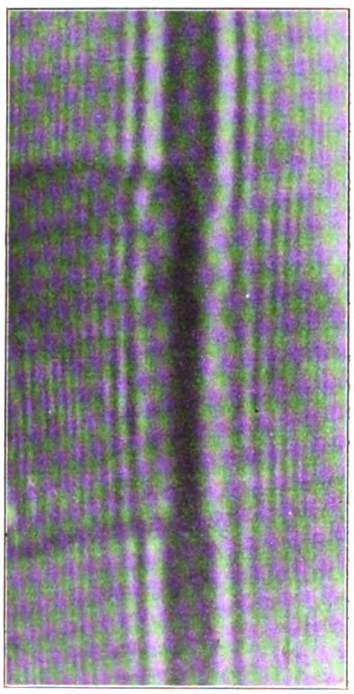


Fig. 3.

einem solchen Drahte. Es ist eine deutliche Verschiebung der Interferenzstreifen sichtbar, welche dem Filme entspricht.

Im Fall der Lichtzerstreuung in ausgedehnten Atmosphärenschichten werden nur solche Fälle eine größere Bedeutung haben, in welchen α und Θ (Fig. 1) wenig verschieden sind, da in anderen Fällen das gestreute Licht beim Durchgang größerer Schichten von Luft seine Interferenzfähigkeit wegen Dichteschwankungen der Luft verlieren wird. Für den Fall aber, daß $\Theta = \alpha$ ist, erhält man

$$\Delta = a\,(1 - \cos\Theta). \qquad (1)$$

Die Helligkeit H eines in gegebener Richtung beobachteten Himmelsteiles muß dabei proportional der Intensität des Lichtes sein, welches um den Winkel Θ von der Primärrichtung abgelenkt ist. Verzichtet man auf sekundäre Interferenzmaxima, so kann angenommen werden, daß H

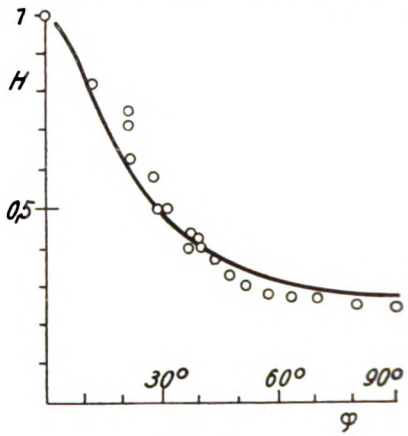


Fig. 4.

proportional der Wahrscheinlichkeit W ist, daß Δ der Formel (1) folgt:

$$H = KW$$

Im einfachsten Falle ist es zulässig, daß

$$W = e^{-b^2\Delta^2}$$

ist, oder

$$dW = e^{-b^2a^2(1-\cos\Theta)^2}\,da$$

ist. Hier bedeutet b einen Koeffizienten, welcher die Dichteschwankungen charakterisiert. Da es im allgemeinen verschiedene Werte von a geben kann, so kann geschrieben werden

$$H = K\int_0^a e^{-b^2a^2(1-\cos\Theta)^2}\,da\,.$$

Kann a genügend groß sein, so ergibt sich

$$H = \frac{K}{b\,(1-\cos\Theta)}\int_0^\infty e^{-\eta^2}\,d\eta\,.$$

Digitized by Google

Daraus folgt:

$$H = \frac{\sqrt{\pi}\, K}{2b\,(1 - \cos\Theta)} \qquad (2)$$

K kann jetzt als Funktion der Zerstreuungsfähigkeit einzelner Zentren nach Rayleigh folgendermaßen ausgedrückt werden

$$K = K_1\,(1 + \cos^2\Theta).$$

Andererseits ist K_1 abhängig von der Dicke der leuchtenden Schicht. Würde man zulassen, daß die Atmosphäre eine durch planparallele Flächen

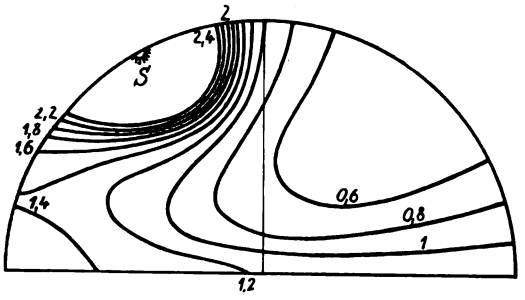


Fig. 5.

begrenzte Schicht ist, so könnte man diese Dicke L als Funktion von φ, dem Winkel zwischen der Beobachtungsrichtung und einer horizontalen Linie, so ausdrücken:

$$L = \frac{L_0}{\sin\varphi}.$$

Die Helligkeit einer leuchtenden Schicht, in unse-

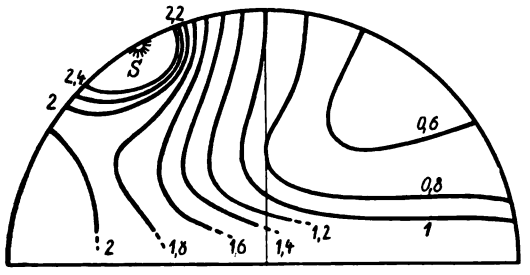


Fig. 6.

rem Fall also K_1, kann aus einer solchen Formel[1]) berechnet werden:

$$K_1 = K_0\,(1 - e^{-EL}),$$

wo K_0 eine Konstante und E den Extinktionkoeffizienten bedeuten. Nach dem Gesagten kann geschrieben werden:

$$H = \frac{\sqrt{\pi}\, K_0\,(1 + \cos^2\Theta)\left(1 - e^{-\frac{P}{\sin\varphi}}\right)}{2b\,(1 - \cos\Theta)},$$

1) G. I. Pokrowski, Zeitschr. f. Phys. **34**, 496, 1925.

wo $P = EL_0$ ist. Bezeichnet man

$$\frac{\sqrt{\pi}\cdot K_0}{2b} = H_0,$$

so erhält man schließlich

$$H = \frac{H_0\,(1 + \cos^2\Theta)\left(1 - e^{-\frac{P}{\sin\varphi}}\right)}{1 - \cos\Theta}. \qquad (3)$$

Infolge der Sekundärlichtzerstreuung, ebenso auch der Zerstreuung an größeren Teilchen, wird bei bedeutenden Werten von Θ diese Formel nicht ganz exakt sein, ebenso wie bei sehr kleinen Θ.

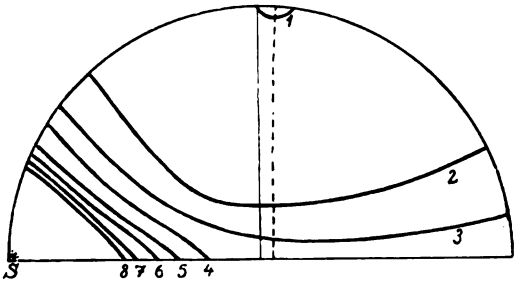


Fig. 7.

Die Abweichungen bei größerem Θ können dadurch teilweise eliminiert werden, daß man in Formel (3) in der rechtren Seite ein Glied A addiert. Dann erhält man:

$$H = \left[\frac{H_0\,(1 + \cos^2\Theta)}{1 - \cos\Theta} + A\right]\left(1 - e^{-\frac{P}{\sin\varphi}}\right). \qquad (4)$$

Diese Formel erlaubt die Helligkeitsverteilung auf dem ganzen Himmel zu berechnen, voraus-

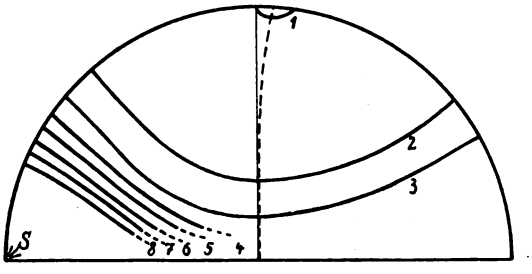


Fig. 8.

gesetzt, daß keine örtlichen Störungen und Inhomogenitäten vorkommen. Meine Messungen von H in Moskau[1]) in Zusammenstellung mit den Ergebnissen von Dorno[2]) für Davos zeigen, daß in beiden Fällen die Werte P und A nahezu dieselben bleiben. Fig. 4 ist eine Zusammenstellung der Kurve, welche in Moskau erhalten ist, mit den Punkten, welche den Messungen von Dorno

1) G. I. Pokrowski, Zeitschr. f. Phys. **34**, 49, 1925.

2) C. Dorno, Physik der Sonnen- und Himmelsstrahlung. Braunschweig, 1919.

Digitized by Google

entsprechen. Diese Kurve gibt H als Funktion von φ bei $\Theta = \text{const}$. Um eine eingehende Prüfung der Formel (4) auszuführen, kann man nach dieser Formel die Isophoten für den ganzen Himmel konstruieren. In den Figuren 5 und 7 sind solche Isophoten in stereographischer Projektion dargestellt für Fälle, wenn die Sonnenhöhe gleich 60^0 bzw. 0^0 ist. Durch S ist in den Figuren die Sonne bezeichnet. Bei der Rechnung ist angenommen, daß $p = 0{,}32$, und

$$\frac{H_0}{A} = \frac{1}{5}$$

ist. H ist im Zenith immer gleich 1 gesetzt. In Fig. 6 und 8 sind entsprechende Experimentalkurven von Dorno wiedergegeben. Die Zusammenstellung der theoretischen und experimentellen Isophoten zeigt, daß im Ganzen eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment festgestellt werden kann.

Moskau, Phys. Institut d. technischen Hochschule, April 1929.

(Eingegangen 18. Juli 1929.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DER THEORETISCH-PHYSIKALISCHEN KONFERENZ IN CHARKOW (19.—25. MAI 1929).

Das Ukrainische Physikalisch-Technische Institut hat am 19.—26. Mai 1929 in Charkow eine Konferenz über die Fragen der neuen Einsteinschen Feldtheorie und der Quantenmechanik veranstaltet. Im folgenden wird der Inhalt der Vorträge kurz wiedergegeben, und zwar waren die Vorträge der Herren V. Fréedericksz, A. Isakson, J. Grommer, H. Mandel, Ig. Tamm, M. Leontowitsch, V. Fock, D. Iwanenko, V. Ambarzumian und L. Landau in Nr. 19 abgedruckt, die den ersten Teil dieses Berichtes bilden. Der zweite Teil, der in dieser Nummer der Zeitschrift erscheint, enthält die Vorträge der Herren P. Jordan, J. Frenkel, W. Heitler, und G. Gamow.

D. Iwanenko. V. Fock.

P. Jordan (Hamburg), Der gegenwärtige Stand der Quantenelektrodynamik.

Inhalt:

I. Quantelung der Eigenschwingungen. Existenz von Korpuskeln.
II. Direkte Quantelung des Kontinuums.
III. Relativistische Invarianz der Quantelung.
IV. Mehrkörperproblem und Feldquantelung.
V. Ergebnisse und Probleme der Quantenelektrodynamik.

I. Quantelung der Hohlraumeigenschwingungen. Existenz von Korpuskeln.

Der Gedanke, daß die Eigenschwingungen eines elektromagnetischen Hohlraums — ebenso, wie etwa die Eigenschwingungen eines materiellen Kristalls — „gequantelt" seien, ist schon vor der Quantenmechanik entwickelt worden (Debye 1910). Es sollte danach eine Hohlraumeigenschwingung der Frequenz ν ihre Energie nur in Beträgen $h\nu$ ändern können. Dieser Gedanke führte zu zwei wichtigen Folgerungen. Erstens nämlich ergab er das Plancksche Gesetz: Ein Hohlraum vom Volum V besitzt $8\pi\nu^2 c^{-3} V \Delta\nu$ Eigenschwingungen im Frequenzbereich $\nu, \nu+\Delta\nu$; wenn also auf jede einzelne, wie auf einen materiellen Planckschen Oszillator derselben Frequenz ν, bei der Temperatur T ein mittlerer Energiebetrag

$$\varepsilon_\nu = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \qquad (1)$$

entfällt, so ergibt sich die Plancksche Formel aus

$$\varrho_\nu = 8\pi\nu^2 c^{-3} \cdot \varepsilon_\nu. \qquad (2)$$

Zweitens ergibt sich (nach einer Bemerkung von Flamm) eine Erklärung der Bohrschen Frequenzbedingung. Während diese in der Bohrschen Theorie der Atome selbständig neben den Quantelungsregeln ($\int p dq = nh$) auftrat, kann sie auf diese letzteren zurückgeführt werden: Ein vom Atom abgegebener Energiebetrag ΔW kann eben nur von einem solchen gequantelten Hohlraumoszillator aufgenommen werden, der die Frequenz $\nu = \Delta W / h$ besitzt.

Nach der Aufstellung der Quantenmechanik wurde es möglich, diese Quantelung der Hohlraumeigenschwingungen theoretisch exakt zu formulieren, derart, daß nicht nur die diskreten Energiewerte der Strahlungsoszillatoren in der schon besprochenen Weise festgelegt wurden, sondern auch die ganze Kinematik und Dynamik der Wellenbewegungen entsprechend quantenmechanisch modifiziert wurde.

Zur Erläuterung der mathematischen Theorie möge statt des Hohlraums das einfachere Bei-

Digitized by Google

spiel einer schwingenden Saite

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} &= \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \\ u = u(x,t); \quad u(0,t) &= u(1,t) = 0 \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

betrachtet werden, deren Energie durch

$$H = \frac{1}{2}\int_0^1 \left\{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)^2\right\} dx \quad (4)$$

gegeben ist. Mit

$$\left.\begin{aligned} u &= \sum_k q_k \cdot \sin k\pi x, \\ q_k &= 2\int_0^1 u \cdot \sin k\pi x \cdot dx \\ p_k &= \frac{1}{2}\dot{q}_k \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

gewinnen wir dann kanonische Koordinaten q_k und Impulse p_k der verschiednen Eigenschwingungen ($k = 1, 2, \ldots$). Die Energie nämlich wird gleich

$$H = \sum_k \left(p_k^2 + \frac{k^2\pi^2}{4} q_k^2\right), \quad (6)$$

und (3) wird äquivalent mit den zu (6) gehörigen kanonischen Bewegungsgleichungen für die q_k, p_k. Dies ist die klassische Theorie der schwingenden Saite, die wir nun in die Quantenmechanik übersetzen sollen.

Dazu werden die Gleichungen (5), (6) beibehalten, jedoch jetzt für Matrizen q_k, p_k; und es werden die charakteristischen Gesetze der Quantenmechanik auf die q_k, p_k angewandt. Es wird also, wenn wir $[\xi, \eta]$ für $\xi\eta - \eta\xi$ schreiben:

$$\left.\begin{aligned} [q_k, q_l] &= [p_k, p_l] = 0, \\ [p_k, q_l] &= \frac{h}{2\pi i}\delta_{kl}. \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Die Energie H muß Diagonalmatrix sein; und die zeitliche Ableitung $\dot{F}$ irgendeiner Funktion F der q_k, p_k ist gegeben durch

$$\frac{h}{2\pi i}\dot{F} = [H, F]. \quad (8)$$

Danach bleibt auch die Wellengleichung (3) ungeändert bestehen, und zwar als eine Folge der Ansätze (5) bis (8). (Man beachte, daß x nach wie vor eine gewöhnliche Zahl bleibt.) Genau dasselbe Schema kann auf den Strahlungshohlraum angewandt werden.

Daß man mit diesen Formulierungen wirklich eine in einschneidender Weise von der klassischen Wellentheorie verschiedene Theorie der Strahlungsvorgänge besitzt, zeigt sich, wenn man sie anwendet auf eine zuerst von Einstein untersuchte Frage. Denken wir uns ein kleines Teilstück V_0 in einem Hohlraum vom Volum V abgegrenzt ($V_0 \ll V$), und nennen wir $\bar{E}_0$ die in V_0 enthaltene Energie des Frequenzintervalls $\nu, \nu + \Delta\nu$, und $\Delta E_0 = E_0 - \bar{E}_0$, wo $\bar{E}_0$ der Zeitmittelwert von E_0 ist. Man kann nun nach der Wellentheorie das mittlere Schwankungsquadrat $\overline{(\Delta E_0)^2}$ berechnen; und man bekommt, wenn man die klassische Kinematik des Wellenvorgangs zugrunde legt:

$$\overline{(\Delta E_0)^2} = \frac{\bar{E}_0^2 c^3}{8\pi\nu^2 \Delta\nu \cdot V_0}. \quad (9)$$

Die Zuverlässigkeit dieser zuerst von Lorentz wellentheoretisch errechneten Formel ist übrigens noch in langwierigen und schwierigen Diskussionen von Einstein, v. Laue und Planck erörtert worden, weil Lorentz nicht einen Zeitmittelwert, sondern einen Phasenmittelwert $\overline{(\Delta E_0)^2}$ berechnet hatte, dessen zwangsläufige Bestimmtheit bezweifelt wurde. Erst der Nachweis[1]), daß $\overline{(\Delta E_0)^2}$ unmittelbar als exakter Zeitmittelwert bestimmt werden kann, zeigte endgültig, daß (9) eine unausweichliche Folgerung der klassischen Wellentheorie ist.

Unsere durch die Einführung der neuen quantentheoretischen Kinematik abgeänderte Wellentheorie führt aber zu einem anderen Ergebnis[1]):

$$\overline{(\Delta E_0)^2} = h\nu \cdot \bar{E}_0 + \frac{\bar{E}_0^2 c^3}{8\pi\nu^2 \cdot \Delta\nu \cdot V_0}. \quad (10)$$

Daß nun in Wirklichkeit nur die quantenmechanische Formel (10) und nicht die klassische (9) physikalisch richtig sein kann, ist schon lange vor der Quantenmechanik von Einstein[2]) festgestellt worden; aus thermodynamisch-statistischen Gründen ist nämlich nur (10) und nicht (9) vereinbar mit dem Planckschen Gesetz. Es ist eben nicht möglich, in widerspruchsfreier Weise eine aus klassischen und quantentheoretischen Elementen gemischte Theorie durchzuführen: Mit der Annahme diskret gequantelter Hohlraumoszillatoren (die ja die Plancksche Formel ergibt) ist auch die Notwendigkeit begründet, die ganze Kinematik der Wellenvorgänge im quantenmechanischen Sinne zu reformieren.

Die grundsätzliche Bedeutung unseres Ergebnisses erhellt nun daraus, daß gerade die Schwankungserscheinungen im Strahlungsfeld nach Einstein die wesentlichste Veranlassung zur Einführung der Vorstellung korpuskularer Lichtquanten geben. Betrachten wir (10) für den Grenzfall sehr kleiner Strahlungsdichte

1) M. Born, W. Heisenberg u. P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **35**, 557, 1925.

2) A. Einstein, Physik. Zeitschr. **10**, 185, 1909.

Digitized by Google

$\overline{E_0}/\Delta\nu \cdot V_0$, so können wir unter Vernachlässigung des zweiten Summanden schreiben:

$$\overline{\left(\frac{\Delta E_0}{h\nu}\right)^2} = \frac{\overline{E_0}}{h\nu}; \qquad (11)$$

und das zeigt, daß sich die Hohlraumstrahlung in diesem Grenzfall bezüglich ihrer Schwankungen ebenso verhält, als wenn sie aus Lichtkorpuskeln $h\nu$ bestünde. Einstein zog also die Folgerung, daß die Wellentheorie notwendig durch die Korpuskularvorstellung ersetzt oder wenigstens ergänzt werden müsse.

Aber nun hat das Problem durch unsere Feststellungen eine ganz andre Wendung genommen. Wir sehen, daß es doch nicht nötig ist, die Wellentheorie der Strahlung zugunsten andrer Modellvorstellungen zu verlassen oder einzuschränken; sondern es kommt nur darauf an, die Wellentheorie in die Quantenmechanik zu übertragen. Dann ergeben sich die Schwankungseffekte, welche das Vorhandensein korpuskularer Lichtquanten im Strahlungsfeld erweisen, von selbst als Folgerungen der Wellentheorie. Das alte und berühmte Problem, wie man Wellen und Korpuskeln in der Strahlung einheitlich verstehen könne, darf danach als im Prinzip erledigt angesehen werden.

Ich glaube, daß dies das entscheidende Ergebnis der quantenmechanischen Elektrodynamik ist, und daß es auch den zuverlässigen und allein möglichen Ausgangspunkt bildet für die Inangriffnahme des noch tieferen Problems der Existenz korpuskularer Elektronen.

Bekanntlich ist viel Arbeit darauf verwandt worden, ein Verständnis dieser Tatsache auf dem Boden klassischer Theorien (einschließlich allgemeiner Relativität) zu erreichen. Besonders G. Mie hat ganz eingehend und ausführlich diskutiert, ob oder wie man unter vernünftigen Annahmen eine klassische Feldtheorie der Elektronen zustande bringen könnte. Es darf wohl aber als das eigentliche Ergebnis dieser Bemühungen gerade die negative Feststellung betrachtet werden, daß es unmöglich scheint, die Elektronenexistenz anders zu verstehen, als einen charakteristischen Quanteneffekt.

Nun ist es uns gelungen, die Existenz der Lichtkorpuskeln als quantenmechanischen Effekt zu begreifen: Die Quantelung der elektromagnetischen Wellen ergibt alles. Analog muß die Elektronenexistenz verstanden werden aus einer Quantelung de Brogliescher Wellen.

Im folgenden soll gezeigt werden, wieweit es bislang gelungen ist, in diesem Sinne eine Quantentheorie der Elektronen und ihrer elektrodynamischen Wirkungen aufzubauen, welche Schwierigkeiten noch bestehen, und welche Anhaltspunkte für die weiterhin einzuschlagenden Wege gegeben zu sein scheinen.

II. Direkte Quantelung des Kontinuums.

Will man eine klassische Feldtheorie korrespondenzmäßig in quantenmechanische Form übersetzen, so ist das auf den elektromagnetischen Hohlraum (und die schwingende Saite) angewandte Verfahren der Quantelung der Eigenschwingungen nur dann anwendbar, wenn es sich um eine Feldtheorie mit lediglich linearen Feldgleichungen handelt. In der vollen Elektrodynamik (mit Materie) treten aber nichtlineare Feldgleichungen auf; und man muß deshalb überlegen, wie man die quantenmechanischen Vertauschungsregeln ohne Bezugnahme auf Eigenschwingungen des Feldes einführen kann.

Der allgemeine Weg hierzu (der uns seit längerem bekannt war) ist zuerst von Mie[1] beschrieben worden; auch in der neuen Arbeit von Heisenberg und Pauli[2] ist das Verfahren ausführlich erörtert. Beschränken wir uns hier auf eine Darlegung des anschaulichen Grundgedankens, aus dem sich die mathematischen Einzelheiten hernach von selbst ergeben.

Denken wir uns das stetige Medium der Feldtheorie approximiert durch ein Diskontinuum, etwa von atomistischer Struktur; für dieses letztere kennen wir bereits (aus der gewöhnlichen Quantenmechanik) den Übergang von der klassischen zur Quantentheorie. Machen wir dann durch fortgesetzte Verfeinerung des Diskontinuums den Grenzübergang zum Kontinuum, so bekommen wir für dieses die gewünschte Quantentheorie.

Ausgeführt am Beispiel unserer schwingenden Saite würde das etwa Folgendes bedeuten: Wir ersetzen die Saite durch eine elastische Punktreihe von n Massenpunkten, deren jeder die Masse $m = \frac{1}{n}$ besitzt (da wir die Gesamtmasse der Saite mit Formel (4) gleich 1 gesetzt hatten).

Ist u_ξ die Elongation des ξ-ten Punktes, und $p_\xi = m\dot{u}_\xi$ der zugehörige Impuls, so haben wir die Vertauschungsregeln

$$\left.\begin{aligned} [p_\xi, p_\eta] &= [u_\xi, u_\eta] = 0, \\ [p_\xi, u_\eta] &= \frac{h}{2\pi i}\delta_{\xi\eta} \end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

zu fordern. Wir gebrauchen die Bezeichnungen $x = \frac{\xi}{n}$, $y = \frac{\eta}{n}$. Um nun den Grenzübergang $n \to \infty$ zum Kontinuum ausführen zu können, summieren wir $[p_\xi, u_\eta]$ über alle diejenigen

1) G. Mie, Ann. d. Phys. **1**, 347, 1929.
2) W. Heisenberg u. W. Pauli jun., Zeitschr. f. Phys. **56**, 1, 1929.

Digitized by Google

Punkte ξ, deren zugehöriges x in einem bestimmten Intervalle Δx der Saite liegt; es ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned}&\sum_{x \text{ in } \Delta x} \frac{1}{n} [\dot{u}_\xi, u_\eta] \\ &= \frac{h}{2\pi i} \begin{cases} 1, & \text{wenn } y \text{ in } \Delta x; \\ 0, & \text{wenn } y \text{ nicht in } \Delta x. \end{cases}\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

In der Grenze $n \to \infty$ ergibt aber die linke Seite der Gleichung das Integral $\int [\dot{u}(x), u(y)]\, dx$ über das Intervall Δx; und die Aussage (13) kann für diesen Grenzfall mit Hilfe der Diracschen δ-Symbolik durch

$$[\dot{u}(x), u(y)] = \frac{h}{2\pi i} \delta(x - y) \quad (14)$$

ausgedrückt werden. Ferner ergibt sich ebenso:

$$[\dot{u}(x), \dot{u}(y)] = [u(x), u(y)] = 0. \quad (14')$$

Wir behaupten nun: Die Forderungen (14), (14') sind gleichwertig den früheren Forderungen (7). Man berechnet z. B. aus (14) nach (5) den Klammerausdruck

$$\left.\begin{aligned}&[p_k, q_l] = \\ &2\Big[\int_0^1 \dot{u}(x) \sin k\pi x \cdot dx, \int_0^1 \dot{u}(y) \sin l\pi y \cdot dy\Big] \\ &= \frac{h}{2\pi i} 2 \int_0^1 dx \sin k\pi x \sin l\pi x \\ &= \frac{h}{2\pi i} \delta_{kl}\end{aligned}\right\} \quad (15)$$

In Übereinstimmung mit (7). Aber die Formulierung (7) ist auch dann anwendbar, wenn Eigenschwingungen des Feldkontinuums nicht existieren.

Dies Schema kann nun auf beliebige, aus einem Variationsprinzip ableitbare Feldgleichungen ausgedehnt werden. Sei etwa $L\left(q, q, \frac{\partial q}{\partial x}, \ldots\right)$ die Lagrangefunktion, aus der gemäß

$$\delta \int L\, d\Sigma = 0 \quad (16)$$

($d\Sigma$ das vierdimensionale Raumzeitdifferential) die Feldgleichungen erhalten werden. Dann spalten wir die vierdimensionale Integration in eine räumliche und eine zeitliche:

$$\int L d\Sigma = \int dt \cdot \int dV \cdot L = \int dt \cdot \bar{L}; \quad (17)$$

und das Variationsproblem

$$\delta \int dt \cdot \bar{L} = 0 \quad (16')$$

ist formal ganz analog den in der Punktmechanik auftretenden Variationsproblemen; es ist nur die Lagrangefunktion $\bar{L}$ eine Funktion von unendlich vielen unabhängigen Koordinaten $q(x, y, z)$, die sich durch kontinuierliche Indizes x, y, z voneinander unterscheiden, während man in der Punktmechanik sonst diskrete Indizes k an Koordinaten q_k gewohnt ist.

Daraufhin ist es möglich, in ganz allgemeiner Weise eine beliebige klassische Feldtheorie in die Quantenmechanik zu übersetzen; und diese Übertragung ist durchaus eindeutig bestimmt, bis auf den Umstand, daß man in der Energiefunktion die Reihenfolge nichtvertauschbarer Faktoren natürlich nicht aus der klassischen Theorie entnehmen kann, genau wie in der gewöhnlichen Punktmechanik. Wir werden übrigens sehen, daß solche Fragen der Faktorenreihenfolge in einigen Fällen von großer Bedeutung sind.

In zweierlei Hinsicht aber bestehen für die Brauchbarkeit der hier andeutungsweise entwickelten Theorie in der Quantenelektrodynamik wesentliche Einschränkungen. Erstens würde ihre Anwendung auf das de Broglie sche Wellenfeld für die Elektronen (wie für die Lichtquanten) zur Bosestatistik statt zum Paulischen Aquivalentverbot führen. Man muß deshalb bei den Materiewellen ein anderes Quantelungsschema anwenden, als beim elektromagnetischen Feld; kann aber auch in diesem Fall das grundsätzliche Ziel, automatisches Heraustreten korpuskularer Elektronen aus dem gequantelten Wellenfeld, tatsächlich erreichen[1]). Zweitens sind die aufgestellten Vertauschungsregeln nur teilweise in Einklang zu bringen mit den Invarianzeigenschaften der elektrodynamischen Gleichungen, der Lorentzinvarianz einerseits und der sogenannten Eichinvarianz andererseits.

III. Relativistische Invarianz der Quantelung.

Die Notwendigkeit, die Formulierung der quantenmechanischen Vertauschungsregeln für das Feldkontinuum in Einklang zu bringen mit dem Prinzip der (speziellen) relativistischen Invarianz oder der vierdimensionalen Symmetrie der Raumzeitmannigfaltigkeit, hat lange Zeit ein Hemmnis des weiteren Fortschreitens gebildet. Die ersten Ergebnisse, die in dieser Frage erzielt wurden[2]), mögen erläutert werden am Beispiel der linearen Differentialgleichung

$$\Box u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0 \quad (18)$$

mit der zugehörigen Energiedichte

$$E = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)^2\right]. \quad (19)$$

1) P. Jordan u. E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **47**, 631, 1928.

2) P. Jordan u. W. Pauli jr., Zeitschr. f. Phys. **47**, 151, 1928.

Digitized by Google

Eine Möglichkeit, die Quantelung der Eigenschwingungen dieser Differentialgleichung relativistisch invariant zu vollziehen, ergibt sich folgendermaßen. Wir setzen als Lösung an:

$$\left.\begin{aligned} u = &\iiint \frac{\alpha_{\mathfrak{k}} \cos 2\pi(\mathfrak{k}\mathfrak{r} - ck\mathfrak{t})}{k}\, d\mathfrak{k}_x\, d\mathfrak{k}_y\, d\mathfrak{k}_z \\ &+ \iiint \frac{\beta_{\mathfrak{k}} \sin 2\pi(\mathfrak{k}\mathfrak{r} - ck\mathfrak{t})}{k}\, d\mathfrak{k}_x\, d\mathfrak{k}_y\, d\mathfrak{k}_z . \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

Hier werden gleichmäßig x, y, z und t als gewöhnliche Zahlen („c-Zahlen") aufgefaßt; ebenso ist der Vektor $\mathfrak{k}$ mit den von $-\infty$ bis $+\infty$ variierenden Komponenten $\mathfrak{k}_x$, $\mathfrak{k}_y$, $\mathfrak{k}_z$ und dem Absolutbetrag $k = |\mathfrak{k}|$ ein c-Zahlvektor. (Mit $\mathfrak{r}$ bezeichnen wir den Ortsvektor x, y, z.) Nichtkommutative q-Zahlgrößen (Matrizen) sind dagegen die Koeffizienten $\alpha_{\mathfrak{k}}$, $\beta_{\mathfrak{k}}$; zwischen diesen nehmen wir die Vertauschungsregeln

$$\begin{aligned} &[\alpha_{\mathfrak{k}}, \alpha_{\mathfrak{k}'}] = [\beta_{\mathfrak{k}}, \beta_{\mathfrak{k}'}] = 0; \\ &[\alpha_{\mathfrak{k}}, \beta_{\mathfrak{k}'}] = \frac{h}{2\pi i}\, \delta(\mathfrak{k}_x - \mathfrak{k}_x')\, \delta(\mathfrak{k}_y - \mathfrak{k}_y')\, \delta(\mathfrak{k}_z - \mathfrak{k}_z') \end{aligned} \quad (21)$$

an. Offensichtlich sind diese Festsetzungen invariant gegen vierdimensionale Drehungen (Lorentztransformationen) der x, y, z, t, bei denen der „Weltnullpunkt" $x = y = z = t = 0$ festgehalten wird. Man sieht aber leicht, daß sie überdies auch gegenüber Verschiebungen dieses Weltnullpunkts invariant sind. Also haben wir für diesen Fall wirklich eine invariante Formulierung erreicht.

Man kann auch (21) wieder durch eine nicht mehr explizit von den Eigenschwingungen abhängende Formulierung ersetzen. Schreiben wir kurz P für den vierdimensionalen Weltpunkt x, y, z, ct, so errechnen wir aus (20), (21):

$$[u(P),\ u(P')] = \frac{h}{2\pi i} \Delta(P - P') \quad (22)$$

mit

$$\Delta(P) = 2 \iiint \frac{\sin 2\pi(\mathfrak{k}\mathfrak{r} - ck\mathfrak{t})}{k}\, d\mathfrak{k}_x\, d\mathfrak{k}_y\, d\mathfrak{k}_z . \quad (23)$$

Dieser hier auftretende Ausdruck $\Delta(P)$ kann als eine vierdimensionale Verallgemeinerung der dreidimensionalen Diracschen Singularität

$$\delta(\mathfrak{r}) = \delta(x)\, \delta(y)\, \delta(z) \quad (24)$$

betrachtet werden. $\Delta(P)$ ist stets Null, wenn nicht P ein Nullvektor (Lichtvektor) ist ($x^2 + y^2 + z^2 - c^2t^2 = 0$); auf dem Lichtkegel ist jedoch $\Delta(P)$ singulär unendlich. Es gilt die Integralformel

$$\left.\begin{aligned} &\int \Delta(P) f(P)\, d\Sigma \\ &= \iiint \frac{f(P)}{r}\, dx\, dy\, dz , \end{aligned}\right\} \quad (25)$$

wo das erste Integral über ein beliebiges vierdimensionales Weltgebiet, das zweite dagegen über das in diesem Gebiet enthaltene Stück des Lichtkegels zu erstrecken ist.

Aber obwohl in dieser Gleichung (22) keine explizite Bezugnahme auf die Eigenschwingungen der Wellengleichung $\Box u = 0$ mehr vorkommt, so kann (22) doch noch nicht bei allgemeineren, insbesondere auch nichtlinearen Feldgleichungen angewandt werden. Die Möglichkeit, eine solche „vierdimensionale Vertauschungsregel" zu formulieren, in welcher die Multiplikationsbeziehungen zwischen zwei Werten $u(P)$, $u(P')$ an zwei beliebigen Weltpunkten P, P' festgelegt werden, ist nämlich wesentlich begründet in dem Umstand, daß wir die Gleichung $\Box u = 0$ explizit integrieren können. Der Zusammenhang von (22) mit der speziellen Gestalt der Feldgleichung $\Box u = 0$ erhellt daraus, daß $\Delta(P)$ gemäß (23) eine (singuläre) Lösung gerade dieser Feldgleichung ist:

$$\Box \Delta(P) = 0 . \quad (26)$$

Wäre das nicht der Fall, so würde (22) in der Tat mit der Feldgleichung in Widerspruch stehen. Aus (22) folgt ja

$$[\Box u(P), u(P')] = \frac{h}{2\pi i} \Box \Delta(P - P') , \quad (27)$$

und da die linke Seite mit $\Box u = 0$ verschwindet, muß auch die rechte notwendig Null sein.

Im Gegensatz zu den in (II.) behandelten „dreidimensionalen" Vertauschungsregeln, deren Gestalt ganz unabhängig von den Differentialgleichungen (Feldgleichungen) war, hängen also die vierdimensionalen Vertauschungsgesetze durchaus von der Form dieser Feldgleichungen ab; und ihre explizite Aufstellung muß unmöglich werden, sobald (wie bei nichtlinearen Feldgleichungen der Fall) diese Differentialgleichungen nicht mehr explizit integrierbar sind.

Die Arbeit von Heisenberg und Pauli (a.a.O.) hat nun die Einsicht gebracht — und das scheint mir der wichtigste Punkt der ganzen Arbeit zu sein —, daß man mit den dreidimensionalen Vertauschungsregeln wirklich auskommen, also ihre relativistische Invarianz trotz scheinbar völliger raumzeitlicher Unsymmetrie behaupten und beweisen kann.

Bleiben wir zunächst bei unserem bisherigen Beispiel (18), (19), so erhalten wir als dreidimensionale Vertauschungsregeln nach der Methode von (II.):

$$\left.\begin{aligned} &[u(\mathfrak{r}), u(\mathfrak{r}')] = [\dot{u}(\mathfrak{r}), \dot{u}(\mathfrak{r}')] = 0; \\ &[\dot{u}(\mathfrak{r}), u(\mathfrak{r}')] = \frac{hc}{2\pi i}\, \delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}') . \end{aligned}\right\} \quad (28)$$

Digitized by Google

Es zeigt sich nun: Diese Forderungen (28) in Verbindung mit (18) sind äquivalent mit (22) und (18).

Es folgt nämlich z. B. aus (22) auch:

$$[\dot{u}(P), u(P')] = \frac{hc}{2\pi i}\frac{\hat{c}}{\hat{c}t}\Delta(P-P'); \qquad (29)$$

wählen wir nun für P, P' zwei Weltpunkte, die zu derselben Zeit $t = 0$ und nur verschiedenen Orten $\mathfrak{r}$, $\mathfrak{r}'$ gehören, so ergibt sich in der Tat:

$$\left.\begin{aligned}&[\dot{u}(\mathfrak{r}), u(\mathfrak{r}')]\\ &= \frac{hc}{i}\iiint \cos 2\pi \mathfrak{k}(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')\cdot d\mathfrak{k}_x\, d\mathfrak{k}_y\, d\mathfrak{k}_z\\ &= \frac{hc}{2\pi i}\delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}').\end{aligned}\right\} \qquad (30)$$

Daß sich aber umgekehrt die vierdimensionalen Vertauschungsregeln als Folgerungen der dreidimensionalen ergeben, wird dadurch verständlich, daß man aus den Werten $u(\mathfrak{r})$ und $\dot{u}(\mathfrak{r})$ zu einer festen Zeit $t = 0$ an allen Orten $\mathfrak{r}$ jeden Wert $u(P)$ auf Grund der Feldgleichung $\Box u = 0$ eindeutig als (lineare Funktion) errechnen kann; die Vertauschungseigenschaften beliebiger $u(P)$, $u(P')$ sind also bereits eindeutig festgelegt, sobald man die für $u(\mathfrak{r})$, $\dot{u}(\mathfrak{r}')$ zu einer Zeit $t = 0$ festgelegt hat.

Heisenberg und Pauli konnten nun zeigen, daß die in (II.) besprochenen Vertauschungsregeln für eine sehr allgemeine Klasse von relativistisch-invarianten Feldgleichungen ebenfalls invariant sind, ähnlich, wie in dem soeben besprochenen Beispiel. Also: Sie gelten für jeden beliebigen dreidimensionalen Raumschnitt der vierdimensionalen Welt, sobald sie nur für einen einzigen speziellen solchen Raumschnitt gelten, also für ein spezielles Lorentzsches Koordinatensystem und einen speziellen Wert $t = 0$ der Zeit in diesem System. Enthalten ist in ihnen offenbar folgende wichtige Aussage: Eine beliebige Feldfunktion in einem Weltpunkt P und eine beliebige Feldfunktion in einem Punkte P' sind stets vertauschbar, wenn der Weltvektor $P \to P'$ ein raumartiger Vektor ist. Dagegen sind sie i. A. nicht vertauschbar, wenn $P \to P'$ ein Nullvektor oder ein zeitartiger Vektor ist.

Bei unserem Beispiel $\Box u = 0$ besteht allerdings auch für zeitartige $P \to P'$ stets Vertauschbarkeit; aber das ist eine spezielle Eigentümlichkeit, darin begründet, daß in diesem Fall das „Huyghenssche Prinzip" gilt: Alle Wirkungen breiten sich mit Lichtgeschwindigkeit aus. Bei allgemeineren invarianten Feldgleichungen heißt es statt dessen: Alle Wirkungen breiten sich mit Lichtgeschwindigkeit oder Unterlichtgeschwindigkeit aus. Da nun zwei verschiedene Feldfunktionen im gleichen Weltpunkt (z. B. $u(P)$, $\dot{u}(P)$) i. A. nicht vertauschbar sind, ist es verständlich, daß auch zwischen zwei Weltpunkten, deren einer Wirkungen vom anderen empfängt ($P \to P'$ zeitartig), i. A. Nichtvertauschbarkeit besteht. Die Multiplikationsregeln für Feldgrößen in zwei solchen zeitartig getrennten Punkten P, P' sind i. A. explizit nicht angebbar, aber doch durch die dreidimensionalen Vertauschungsregeln in Verbindung mit den Feldgleichungen eindeutig bestimmt.

Wie man nach Heisenberg und Pauli die Invarianz der dreidimensionalen Vertauschungsregeln unmittelbar nachweisen kann, das sei endlich am früheren Beispiel

$$\frac{\hat{c}^2 u}{\hat{c}x^2} = \frac{\hat{c}^2 u}{\hat{c}t^2} \qquad (31)$$

mit (14), (14′) dargelegt. Fordern wir (14), (14′) zunächst für $t = 0$ in einem bestimmten Koordinatensystem, so gelten dieselben Regeln sofort auch für $t = \varepsilon$, wo ε klein ist (ε^2 zu streichen). Denn es wird z. B.

$$\left.\begin{aligned}&[\dot{u}(x,\varepsilon), u(y,\varepsilon)] = [\dot{u}(x,0), u(y,0)]\\ &+ \varepsilon[\ddot{u}(x,0), u(y,0)] + \varepsilon[\dot{u}(x,0), \dot{u}(y,0)]\\ &= \frac{h}{2\pi i}\delta(x-y) + \varepsilon\left[\frac{\hat{c}^2 u(x,0)}{\hat{c}x^2}, u[y,0)\right]\\ &= \frac{h}{2\pi i}\delta(x-y).\end{aligned}\right\} \qquad (32)$$

Daraus folgt weiter, daß (14), (14′) auch bei beliebigen endlichen Werten $t = \text{const.}$ gültig bleibt.

Betrachten wir nun eine infinitesimale „Lorentztransformation", d. h. in unserem Falle:

$$\left.\begin{aligned}x' &= x + \varepsilon t,\\ t' &= t + \varepsilon x;\end{aligned}\right\} \qquad (33)$$

wir schreiben kurz $u'(x')$ für u im Weltpunkt x'; $t' = 0$ oder $x = x' + \varepsilon^2 \ldots$; $t = -\varepsilon x$. Nun wird z. B.

$$\left.\begin{aligned}&[\dot{u}'(x'), u'(y')] = [\dot{u}(x'), u(y')]\\ &+ \varepsilon[\ddot{u}(x'), u(y')] + \varepsilon[\dot{u}(x'), \dot{u}(y')]\\ &= \frac{h}{2\pi i}\delta(x'-y').\end{aligned}\right\} \qquad (34)$$

Mit dem in (34) geführten Nachweis der Invarianz von (14) gegen infinitesimale Lorentztransformationen ist ohne weiteres auch die Invarianz gegen endliche Lorentztransformationen erwiesen.

Man beachte, daß bei den Ausrechnungen (32) und (34) alle drei Vertauschungsregeln (14), (14′) — nicht etwa nur (14) — und auch die Feldgleichung (31) ausdrücklich benutzt wurden. Daß auch (14′) für jeden beliebigen Schnitt $t' = \text{const.}$ gilt, zeigt man ebenso.

Digitized by Google

IV. Mehrkörperproblem und Feldquantelung.

Schon in (I.) ist angedeutet worden, welcher Weg für eine quantenmechanische Erfassung des Problems der Elektronenexistenz vorgeschrieben scheint: Man muß versuchen, durch eine Quantelung des im dreidimensionalen Raume (oder in der vierdimensionalen Welt) ausgebreiteten de Broglieschen Wellenfeldes $\psi(\mathfrak{x})$ eine Theorie zu erhalten, die gleichzeitig von der Existenz korpuskularer Materieteilchen in diesem Wellenfeld und von ihren dynamischen Eigenschaften Rechenschaft gibt. Auf diesen Weg wurde hingewiesen durch den Umstand, daß die Einstein-Bosesche Statistik eines materiellen idealen Gases (ebenso wie des Lichtquantengases) unmittelbar verständlich wird aus der Vorstellung, daß die Eigenschwingungen des zu den betreffenden materiellen Teilchen zugeordneten de Broglieschen Feldes gequantelte harmonische Oszillatoren seien[1]). Durchgeführt ist die Theorie gegenwärtig gerade so weit, daß die nichtrelativistische Theorie, die mit zeitlos vermittelten Fernkräften zwischen den Elektronen rechnet, abgeschlossen und erledigt ist. Die Schwierigkeiten beginnen erst bei dem Problem, die Wechselwirkungen der Elektronen als durch das elektromagnetische Feld vermittelte, retardierte Wirkungen zu beschreiben — eine Aufgabe, die uns jedoch erst im letzten Abschnitt (V.) beschäftigen soll.

Für das nichtrelativistische n-Körperproblem existiert bereits eine in sich geschlossene und empirisch in dem zu erwartenden Umfange zweifellos richtige Theorie, die mit Schrödingerschen Eigenfunktionen im $3n$-dimensionalen Koordinatenraum rechnet. Die neue Theorie, die wir jetzt im Auge haben, muß also dieser älteren Formulierung mathematisch äquivalent sein, und die Begriffsbildungen dieser Koordinatenraumtheorie in sich aufnehmen können. Rein äußerlich ist allerdings diese Äquivalenz durchaus nicht sogleich ersichtbar; und der Übergang von der Koordinatenraumtheorie zur Matrixwellentheorie (und umgekehrt) beruht auf einer einigermaßen umfangreichen mathematischen Theorie, die in mehreren Etappen entwickelt worden ist.

1. Die erste Frage war: Denken wir uns ein ideales Gas mit Bose-Einstein-Statistik durch ein gequanteltes de Broglie-Feld dargestellt; was bedeuten dann für diese Theorie die in der Koordinatenraumtheorie gebrauchten symmetrischen Eigenfunktionen? Diese Frage wurde von Dirac gelöst in seiner bekannten Arbeit über die Absorption und Emission des Lichtes durch Atome[1]).

2. Zweitens war zu fragen, ob und wie man die Theorie des idealen Gases nicht wechselwirkender Teilchen zu einer Theorie des Gases mit Wechselwirkungen der Teilchen (in Gestalt zeitlos wirkender Fernkräfte) erweitern könnte. Mit der Erledigung dieser Frage[2]) hatte die Theorie des Bose-Einsteinschen Gases (also z. B. eines Gases von α-Teilchen) einen gewissen Abschluß erreicht.

3. Aber nun ist ja das Elektronengas, auf dessen Beschreibung durch ein gequanteltes de Broglie-Feld wir zusteuern wollten, nicht der Bosestatistik, sondern dem Paulischen Äquivalenzverbot unterworfen; und die Durchführbarkeit unseres Programms hängt jetzt davon ab, ob sich für diesen Fall eine analoge Theorie durchführen läßt, wie im Boseschen Falle. Tatsächlich gelingt das[3]), zwar mathematisch nicht ganz so einfach wie beim Bose-Einsteinschen Gase, aber schließlich doch in überzeugender Durchsichtigkeit.

Betrachten wir zunächst ein ideales Gas, das etwa in einen Kasten eingeschlossen sei, in welchem übrigens noch ein beliebiges statisches Kraftfeld ausgebreitet sein kann. Ist zunächst nur ein einziges Gasatom im Kasten, so seien $\varphi_m(\mathfrak{x})$ mit $m = 1, 2, 3, \ldots$ die zugehörigen Schrödingerschen Eigenfunktionen.

Dann ist die de Broglie sche Feldamplitude gegeben durch eine Matrix

$$\psi(\mathfrak{x}) = \sum_m c_m \varphi_m(\mathfrak{x}), \tag{35}$$

wo die c_m Matrizen sind, die mit ihren adjungierten $c_m^\dagger$ verknüpft sind durch folgende Multiplikationsgesetze:

A) Im Fermischen Falle:

$$\{c_m, c_n\} = \{c_m^\dagger, c_n^\dagger\} = 0, \quad \{c_n, c_m^\dagger\} = \delta_{mn}; \tag{36}$$

wir haben hier das Zeichen $\{\xi, \eta\}$ für $\xi\eta + \eta\xi$ benutzt.

B) Im Boseschen Falle:

$$[c_m, c_n] = [c_m^\dagger, c_n^\dagger] = 0, \quad [c_n, c_m^\dagger] = \delta_{mn}. \tag{37}$$

1) M. Born, W. Heisenberg u. P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **35**, 557, 1925. E. Schrödinger, Physik. Zeitschr. **26**, 1925.

1) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A). **114**, 243, 1927.
Die Diracschen Ergebnisse sind hernach weiter ausgedehnt worden: P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **45**, 766, 1927. V. Fock, Zeitschr. f. Phys. **49**, 339, 1928.

2) P. Jordan u. O. Klein, Zeitschr. f. Phys. **45**, 751, 1927.
Vgl. ferner P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **45**, 766, 1927.

3) P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **44**, 473, 1927. P. Jordan u. E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **47**, 631, 1928.

Digitized by Google

Man kann (36) bzw. (37) auch wiederum durch eine Aussage über $\psi(\mathfrak{x})$ ersetzen, die von den Eigenfunktionen φ_n keinen Gebrauch macht; sie wird die sinngemäße Formulierung sein für den Fall des nichtidealen Gases, bei welchem diese Eigenschwingungen φ_n keine einfache physikalische Bedeutung mehr besitzen. Es wird nämlich im Falle A:

$$\left.\begin{aligned} \{\psi(\mathfrak{x}), \psi(\mathfrak{x}')\} = \{\psi^\dagger(\mathfrak{x}), \psi^\dagger(\mathfrak{x}')\} = 0, \\ \{\psi(\mathfrak{x}), \psi^\dagger(\mathfrak{x}')\} = \delta(\mathfrak{x} - \mathfrak{x}'); \end{aligned}\right\} \quad (38)$$

und entsprechend im Falle B:

$$\left.\begin{aligned} [\psi(\mathfrak{x}), \psi(\mathfrak{x}')] = [\psi^\dagger(\mathfrak{x}), \psi^\dagger(\mathfrak{x}')] = 0, \\ [\psi(\mathfrak{x}), \psi^\dagger(\mathfrak{x}')] = \delta(\mathfrak{x} - \mathfrak{x}'). \end{aligned}\right\} \quad (38')$$

Die Matrix

$$c_n^\dagger c_n = N_n \quad (39)$$

bedeutet die Anzahl von Teilchen, die gerade im n-ten stationären Zustand eines Einzelteilchens sich befinden. Analog ist

$$\psi^\dagger(\mathfrak{x})\,\psi(\mathfrak{x}) = N(\mathfrak{x}) \quad (40)$$

die Matrix der Teilchendichte am Orte $\mathfrak{x}$. Selbstverständlich sind alle diese Aussagen im Sinne der bekannten Matrixmechanik und statistischen Transformationstheorie zu verstehen; ich brauche nicht darin zu erinnern, in welcher Weise Vertauschbarkeit oder Nichtvertauschbarkeit hermitischer Matrizen mit der gleichzeitigen Beobachtbarkeit zusammenhängt, oder die zahlenmäßige Festlegung einer Größe („Messung") mit ihrer Darstellung als Diagonalmatrix korrespondiert. Alles dies entspricht genau dem üblichen Schema.

Wie nun die getroffene Festlegung der Multiplikationseigenschaften der de Broglie-Amplitude $\psi(\mathfrak{x})$ diskrete Korpuskeln und die gewünschte Art über Statistik zustande bringt, sieht man, indem man die Eigenwerte der Matrizen N_n untersucht. Schreiben wir statt c_n in den Fällen A, B jetzt a_n bzw. b_n, so folgern wir aus (36), (37): Jeder „irreduzible Bestandteil" des zu einem beliebigen, aber bestimmten m gehörigen Matrizensystems c_m, $c_m^\dagger$ genügt den Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \text{A)} \quad a^2 = 0, \\ a\,a^\dagger + a^\dagger a = 1; \\ \text{B)} \quad b\,b^\dagger - b^\dagger b = 1. \end{aligned}\right\} \quad (41)$$

Daraus ist zu folgern, daß bis auf eine unitäre Transformation

$$\left.\begin{aligned} a = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ b = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \end{aligned}\right\} \quad (42)$$

sein muß. Für b ist das einfach aus der bekannten elementaren Theorie des harmonischen Oszillators zu entnehmen[1]); für a findet man mit $\alpha = a + a_m^\dagger$, $\beta = i(a - a_m^\dagger)$ die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \alpha^2 = \beta^2 = 1 \\ \alpha\beta = -\beta\alpha, \end{aligned}\right\} \quad (43)$$

aus denen folgt, daß die 8 Matrizen ± 1, $\pm i\alpha$, $\pm i\beta$, $\pm \alpha\beta$ eine (irreduzible) Darstellung der Quaternionengruppe bilden, was nur gemäß (42) möglich ist[2]).

Aus (42) entnimmt man aber durch Berechnung von $a^\dagger a$ und $b^\dagger b$, daß die Eigenwerte von N_n ganzzahlig sind (damit hat man die unteilbaren Korpuskeln), und daß im Falle A nur die Werte 0 und 1, im Falle B alle Werte 0, 1, 2, 3, ... auftreten. (Damit hat man das Pauliverbot bzw. die Bosestatistik.).

Der Aufbau der a_n und b_n aus den a, b geschieht in etwas verschiedener Weise. Ein stationärer Zustand unseres ganzen idealen Gases ist zu kennzeichnen durch die Eigenwerte N_n' sämtlicher N_n, so daß wir jedes Matrixelement von a_n bzw. b_n in der Form

$$\left.\begin{aligned} a_n(N_1', N_2', N_3', \dots; N_1'', N_2'', N_3'', \dots); \\ b_n(N_1', N_2', N_3', \dots; N_1'', N_2'', N_3'', \dots) \end{aligned}\right| \quad (44)$$

schreiben können. Mit dem Zeichen

$$\delta(N', N'') = \begin{cases} 1 \text{ für } N' = N'', \\ 0 \text{ für } N' \neq N'' \end{cases}$$

schreiben wir dann:

$$\left.\begin{aligned} b_n(N_1', \dots; N_1'' \dots) = \\ \delta(N_1', N_1'') \dots \\ \delta(N_{n-1}', N_{n-1}'')\, b(N_n', N_n'')\, \delta(N_{n+1}', N_{n+1}'') \dots \end{aligned}\right| \quad (45)$$

wobei $b(N_n', N_n'')$ das zum Quantenzahlenpaare N_n', N_n'' gehörige Matrixelement von b ist. Damit haben wir die b_n. Führen wir dieselbe Konstruktion (45) mit a statt b aus, so bekommen wir zunächst eine Reihe von Matrizen, die wir $\bar{a}_n$ nennen wollen; und aus ihnen ergeben sich die a_n gemäß

$$\left.\begin{aligned} a_n = \bar{a}_n \cdot \prod_{\nu=1}^{n-1} v_\nu, \\ v_\nu = 1 - 2N_\nu; \quad N_\nu = \bar{a}_\nu^\dagger \bar{a}_\nu. \end{aligned}\right| \quad (46)$$

Man kann leicht nachrechnen, daß jetzt alle Vertauschungsregeln (für A wie für B) wirklich

1) Vgl. etwa die ausführliche Darstellung in einem demnächst erscheinenden Buch von M. Born und dem Verfasser.

2) Diese den Mathematikern wohlbekannte Tatsache kann man z. B. folgendermaßen elementar begründen: Die drei Matrizen $\frac{h}{4\pi}\alpha$, $\frac{h}{4\pi}\beta$, $\frac{hi}{4\pi}\alpha\beta$ befriedigen Vertauschungsregeln, wie drei Drehimpulsmatrizen M_x, M_y, M_z; da man für diese letzteren alle irreduziblen Bestandteile kennt (vgl. z. B. wieder das genannte Buch von Born und den Verfasser), so braucht man lediglich denjenigen dieser irreduziblen Bestandteile auszusuchen, für den $a^2 = 1$ wird.

Digitized by Google

erfüllt sind, und zwar durch irreduzible Matrizensysteme[1]).

Dies gilt nun, wie gesagt, zunächst für ein ideales Gas; aber durch die Umrechnung (35) gewinnen wir eine den geforderten Multiplikationsgesetzen (38) bzw. (38′) genügende Matrix-Ortsfunktion $\psi(\mathfrak{r}) = \psi^0(\mathfrak{r})$, so daß auch für den Fall eines beliebigen nichtidealen Gases die geforderte Konstruktion ausführbar ist. Durch geeignete unitäre Transformation hat man hernach aus $\psi^0(\mathfrak{r})$ ein auch den geforderten Bewegungsgleichungen genügendes Matrixfeld $\psi(\mathfrak{r})$ zu berechnen; dies verläuft ganz nach dem bekannten Schema der Quantenmechanik.

Es sei noch hervorgehoben, daß aus der letzten Gleichung (36) bzw. (37) auch

$$\left.\begin{aligned} a_m\, a_m^\dagger &= 1 - a_m^\dagger\, a_m = 1 - N_m, \\ b_m\, b_m^\dagger &= 1 + b_m^\dagger\, b_m = 1 + N_m \end{aligned}\right\} \quad (47)$$

entnommen werden kann. Hierdurch vermag die vorgetragene Theorie Aufklärung zu geben über die charakteristischen Wahrscheinlichkeitsgesetze stoßartiger Wechselwirkungen (Stoßzahlansatz) in einem Fermischen bzw. Bose-Einsteinschen Gase[2]). Es seien n_ν und $n_{\nu'}$ die mittleren Anzahlen von Korpuskeln pro Eigenschwingung in zwei engen Gebieten ν und ν' benachbarter Eigenschwingungen. Die Wahrscheinlichkeit eines Elementarprozesses, bei welchem (unter anderen) ein Teilchen aus ν mitwirkt und hernach ein Teilchen nach ν' gerät, muß dann aus thermodynamisch-statistischen Gründen proportional sein mit

$$n_\nu(1 - n_{\nu'}) \text{ bzw. } n_\nu(1 + n_{\nu'}) \quad (48)$$

im Falle A bzw. B. Diese notwendige Eigenschaft des gequantelten Gases ergibt sich nun in der Tat unmittelbar als Folgerung unserer Theorie: Offenbar verhalten sich gemäß (47) die Faktoren, die nach (48) zu den Teilchen vor oder nach dem Prozeß gehören, wie die beiden Produkte $a_m^\dagger\, a_m$ und $a_m\, a_m^\dagger$ bzw. $b_m^\dagger\, b_m$ und $b_m\, b_m^\dagger$.

Endlich müssen wir noch der Wechselwirkung verschiedener Teilchen in unserer Theorie einige Worte widmen. Es handelt sich ja jetzt lediglich darum, die bekannte Theorie der Schrödingerschen Eigenfunktionen in mehrdimensionalen Räumen umzusetzen in eine mathematisch äquivalente, aber mit dem anschaulichen dreidimensionalen Raum und dem gequantelten Wellenfelde $\psi(\mathfrak{r})$ arbeitende Theorie; indem wir also Wechselwirkungen der Elektronen berücksichtigen, müssen wir auf dem Standpunkte der Fernkräfte (Coulombsches Gesetz) stehen bleiben, obwohl dies natürlich nur ein vorläufiger Standpunkt ist, der später durch eine exakte Berücksichtigung der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wechselwirkungen (Retardierung) ersetzt werden soll.

Der Coulombkraft entspricht nun eine Wechselwirkungsenergie (als Matrix natürlich) proportional mit

$$H_W = \iint dV\, dV' \cdot \frac{\psi^\dagger(\mathfrak{r})\, \psi^\dagger(\mathfrak{r}')\, \psi(\mathfrak{r}')\, \psi(\mathfrak{r})}{\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'}. \quad (49)$$

Korrespondenzmäßig möchte man zunächst den Ausdruck

$$H_W' = \iint dV\, dV' \cdot \frac{N(\mathfrak{r})\, N(\mathfrak{r}')}{\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'} \quad (49')$$

als Coulombsche Wechselwirkungsenergie der räumlichen Ladungsdichte $N(\mathfrak{r})$ mit sich selbst erwarten, was wegen $N(\mathfrak{r}) = \psi^\dagger(\mathfrak{r})\, \psi(\mathfrak{r})$ zwar beinahe, aber nicht ganz mit (49) übereinstimmt. Diese Abweichung hat aber einen bemerkenswerten physikalischen Sinn. Klassisch ist die Wechselenergie eines Systems von n gleichen, geladenen Punkten proportional

$$W = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k,l=1 \\ k \neq l}}^{n} \frac{1}{\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_l}, \quad (50)$$

und in dieser Doppelsumme muß ausdrücklich $k \neq l$ sein, da sonst unendliche Wechselwirkungen $\frac{1}{0}$ jeder Ladung mit sich selbst hinzugezählt würden. Stellt man die Energie als Integral des Quadrates $\mathfrak{E}^2$ der elektrischen Feldstärke dar, so hat man für W den Ausdruck

$$W = \frac{1}{2} \int dV \cdot \sum_{\substack{k,l=1 \\ k \neq l}}^{n} \mathfrak{E}_k \mathfrak{E}_l, \quad (51)$$

wenn $\mathfrak{E}_k$ das vom k-ten Punkte erzeugte Feld

$$\mathfrak{E}_k(\mathfrak{r}) = \frac{\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|^3} \quad (52)$$

bedeutet. Der Integrand von W ist also nicht $\mathfrak{E}^2$, sondern $\mathfrak{E}^2$ minus alle $\mathfrak{E}_k^2$: Die Wechselwirkung jedes „Eigenfeldes" $\mathfrak{E}_k$ mit sich selbst muß fortgestrichen werden. Nun kann man zeigen[1]): Der falsche Ausdruck (49′) würde einer Doppelsumme (50) oder (51) einschließlich aller Summanden $k = l$ entsprechen; der richtige Ausdruck (49) entspricht der richtigen Doppelsumme $k \neq l$.

1) Ein mathematisch eleganterer, aber höhere Hilfsmittel voraussetzender Beweis der Irreduzibilität im Falle A findet sich in der genannten Arbeit von Jordan u. Wigner.

2) P. Jordan Zeitschr. f. Phys. **33**, 649, 1924; **41**, 711, 1926. H. A. Kramers u. L. S. Ornstein, Zeitschr. f. Phys. **42**, 481, 1926.

1) P. Jordan u. O. Klein, a. a. O.

Digitized by Google

Mit einer erstaunlichen Einfachheit und Eleganz drückt also unser matrizentheoretischer Formalismus die Fortstreichung der Glieder $k = l$ durch die Reihenfolge der Faktoren in (49) aus. Dieser Umstand darf uns wohl die Hoffnung geben, daß die Quantenmechanik auch jenen, auf die Konstitution des Elektrons und auf seine Rückwirkung auf sich selbst (warum zerplatzen die Elektronen nicht infolge ihrer elektrostatischen Selbstenergie?) bezüglichen Fragen gewachsen sein wird, denen die klassische Theorie so machtlos gegenüber stand. Freilich ist das zur Zeit nur eine Hoffnung. Die heute vorliegende Theorie der Quantenelektrodynamik, aufs engste an das klassische Vorbild der Maxwellschen Theorie angelehnt — wir werden jetzt gleich von ihr zu sprechen haben — hat noch nicht die Möglichkeit einer vollen Erledigung dieses tiefen Problems der theoretischen Physik geboten.

V. Ergebnisse und Probleme der Quantenelektrodynamik.

Wir wollen nun endlich sehen, wieweit es möglich gewesen ist, mit den Hilfsmitteln an Ansätzen und Methoden, die im Vorangehenden übersichtsweise besprochen wurden, dem Problem einer quantentheoretischen Elektrodynamik, einer Quantentheorie der Elektronen und ihrer Wechselwirkungen mit dem elektromagnetischen Felde näher zu kommen.

Der historischen Reihenfolge nach hätte ich zunächst auf die Untersuchungen Diracs über die Strahlungsreaktionen der Atome einzugehen; es wird jedoch übersichtlicher sein, vorweg der Elektrodynamik des ladungsfreien Vakuumfeldes einige Worte zu widmen[1]). Vierdimensionale Vertauschungsregeln für die Feldstärken F_{kl} können erhalten werden nach der Methode der relativistischen Quantelung der Eigenschwingungen; und zwar wird

$$\begin{aligned}&[F_{kl}(P), F_{jm}(P')]\\ &= \frac{-hc}{8\pi^2 i}\left(\frac{\hat{c}^2}{\hat{c}x_k \hat{c}x_j}\hat{c}_{lm} + \frac{\hat{c}^2}{\hat{c}x_l \hat{c}x_m}\hat{c}_{kj}\right.\\ &\left. - \frac{\hat{c}^2}{\hat{c}x_k \hat{c}x_m}\hat{c}_{lj} - \frac{\hat{c}^2}{\hat{c}x_l \hat{c}x_j}\hat{c}_{km}\right)\Delta(P-P').\end{aligned} \tag{53}$$

Man kann sie wiederum durch dreidimensionale Vertauschungsregeln zwischen $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ und den Zeitableitungen $\dot{\mathfrak{E}}$, $\dot{\mathfrak{H}}$ ersetzen; doch ist zu betonen, daß dies nicht diejenigen Vertauschungsregeln sind, welche man nach der Methode von (II.) aus dem zu den Maxwellschen Vakuumgleichungen gehörigen Variationsproblem (mit der Lagrangefunktion $L = F_{kl} F^{kl}$). In diesem Variationsproblem sind ja nicht die F_{kl}, sondern die Potentiale Φ_k als unabhängig variierte Größen aufzufassen, wobei

$$F_{kl} = \frac{\hat{c}\Phi_k}{\hat{c}x_l} - \frac{\hat{c}\Phi_l}{\hat{c}x_k} \tag{54}$$

einzusetzen ist; und die Methode von (II.) müßte also (dreidimensionale) Vertauschungsregeln für die Φ_k und die zugehörigen „Impulsgrößen" liefern. Aber nun besitzt die Lagrangefunktion $F_{kl} F^{kl}$ einen singulär ausgearteten Charakter derart, daß der zu Φ_4 gehörende „Impuls", der mit Φ_4 unvertauschbar sein sollte, identisch Null wird. Also: die Methode (II.) ist hier nicht durchführbar. Auch die Methode der invariant gequantelten Eigenschwingungen liefert keine Vertauschungsregeln für die Φ_k, und zwar aus folgendem Grunde: Die Energie der Strahlung hängt ja nur von den F_{kl} ab; und nun kann man in bekannter Weise die Φ_k ersetzen durch neue Φ'_k gemäß

$$\Phi'_k = \Phi_k + \frac{\hat{c}V}{\hat{c}x_k}, \tag{55}$$

wo V eine beliebige Weltfunktion ist, ohne daß die F_{kl} sich ändern. Die (auf Grund der Quantelungsregeln im wesentlichen eindeutig festgelegten) Matrizen F_{kl} bestimmen also die Φ_k nicht in eindeutiger Weise, und auch die Multiplikationsgesetze der Φ_k bleiben infolgedessen in gewissem Umfang willkürlich. Dies ist ein neuer, in unseren früheren Überlegungen nicht vorgesehener Umstand, der jedoch in der Vakuumelektrodynamik, wo man mit den F_{kl} auskommen kann, noch nicht sehr schwerwiegend ist.

Die ersten, wichtigen Ergebnisse bezüglich der Quantenmechanik der Wechselwirkung von Atomen bzw. schwingenden Elektronen und Licht sind, wie man weiß, Dirac zu verdanken[1]). Dirac behandelte quantenmechanisch die Wechselwirkung eines Atoms mit den Eigenschwingungen des umgebenden Strahlungsfeldes; hinter dem hier verfolgten Programm blieb diese entscheidend wichtige Untersuchung jedoch noch in folgenden Punkten zurück: 1. Die Quantenbedingungen (Vertauschungsregeln) für das Feld wurden nur für die Eigenschwingungen formuliert, während ihre direkte Formulierung als Feldgesetze nicht untersucht wurde. Wir sahen jedoch schon soeben, wie das geschehen kann. 2. Das Atom wurde als gegebenes, nicht weiter zu

1) Das Folgende nach P. Jordan u. W. Pauli jr., Zeitschr. f. Phys. **47**, 151, 1928.

1) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 243, 710, 1927. Zeitschr. f. Phys. **44**, 585, 1927. Vgl. ferner J. R. Oppenheimer, Zeitschr. f. Phys. **43**, 27, 1926. L. Landau, Zeitschr. f. Phys. **45**, 430, 1927, F. Bloch, Physik. Zeitschr. **29**, 58, 1928.

Digitized by Google

analysierendes Gebilde angenommen, während es in unserem Programm gerade die Absicht war, die für den Zusammenhalt und die inneren Bewegungen des Atoms maßgebenden Wechselwirkungskräfte der Atome (in erster Näherung das Coulombsche Gesetz) genau so, wie die von Dirac allein betrachteten Strahlungswechselwirkungen, als eine Folge des eigentümlichen Zusammenwirkens von Feld und Elektronen zu verstehen. 3. Waren von Dirac die von der Theorie der retardierten Wechselwirkungen der Elektronen nicht loszutrennenden Fragen der relativistischen Invarianz noch nicht angegriffen worden.

Heisenberg und Pauli haben nun, alle die im Bisherigen besprochenen Hilfsmittel und Vorarbeiten verwertend, untersucht, wieweit man mit diesen tiefergehenden Fragen fertig werden kann. Es liegt im Wesen der ganzen besprochenen theoretischen Entwicklung, daß die Konstruktion einer Quantenelektrodynamik auf Grund der hier erläuterten Ideen nur in der Weise zu vollziehen ist, daß eine geeignete klassische Feldtheorie in die Quantenmechanik korrespondenzmäßig übersetzt wird — genau so, wie man etwa in der Atomtheorie die klassische Mechanik eines Systems von Massenpunkten mit Coulombscher Wechselwirkung in quantentheoretische Form überträgt. Es sind also zwei Schritte zu tun: Erstens ist eine geeignete klassische Feldtheorie der Elektrizität und Materie ausfindig zu machen, von der jedenfalls feststeht, daß sie im Spezialfall des materiefreien Vakuums einfach mit der Maxwellschen Theorie des elektromagnetischen Vakuums übereinstimmen muß. Zweitens ist diese klassische „Modelltheorie" (so sei sie kurz genannt) quantenmechanisch, mit Matrizengrößen als Feldfunktionen, zu analogisieren — unter Anwendung der Methoden, die in (I.) bis (IV.) besprochen wurden.

Dabei muß nun folgender Punkt als ganz entscheidend beachtet werden. Es war schon in (I.) betont worden, daß das Problem, die Existenz der Elementarkorpuskeln — Lichtquanten, Elektronen, Protonen — theoretisch zu begreifen, seine Lösung gerade beim zweiten Schritt, bei der Quantelung, finden soll. Wir wissen seit (I.), daß das bei den der Boseschen Statistik gehorchenden Lichtquanten möglich ist; und seit (IV.) wissen wir, daß es auch bei den Elektronen (Protonen) möglich ist, obwohl diese dem Paulischen Verbot unterworfen sind. Es ist also die klassische „Modelltheorie" keineswegs verpflichtet, die Existenz der Elektronen zu erklären; sie läßt die Elektronen ebensowenig wie die Lichtquanten erkennen.

Wohl aber müssen an die Modelltheorie gewisse Anforderungen gestellt werden, damit es überhaupt möglich ist, daß die nachfolgende Quantelung zur Existenz von Elektronen (wie von Lichtquanten) führt. Das bedingt die Notwendigkeit, schon in der Modelltheorie nicht etwa nur eine (stetig verbreitete) Materie- und Elektrizitätsdichte, sondern auch eine de Broglie-sche Feldamplitude ψ einzuführen (aus der die Dichte $|\psi|^2$ quadratisch zu bilden ist).

Ich habe diese Dinge aus zwei Gründen sehr betont. Erstens wollte ich eben dies mit größter Deutlichkeit ausdrücken: daß ich das Problem der Elektronen-Existenz wirklich als schon jetzt im Prinzip gelöst betrachte. Die (in der Tat sehr tiefliegend scheinenden) Schwierigkeiten, die heute noch bestehen, haben einen ganz anderen Charakter als in vor-quantenmechanischer Zeit, wo man überhaupt keinen zuverlässigen Anhaltspunkt hatte für die Beantwortung der Frage, warum es Elektronen gibt: Es ist nicht mehr die Existenz der Elektronen, sondern nur noch die Art und Weise ihrer Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld, die uns noch ungelöste und allerdings außerordentlich schwierige Rätsel aufgibt.

Zweitens ist gerade dies der Punkt, in welchem eine bedeutsame Arbeit von G. Mie[1]) wesentlich abweicht von dem hier verfolgten Programm — während sie im übrigen ihrer ganzen Tendenz und Auffassungsweise nach den hier besprochenen Bestrebungen ganz eng verwandt ist, und durch diese Parallelität eine erfreuliche Bestätigung der Zwangsläufigkeit und Naturgemäßheit der eingeschlagenen Richtung liefert.

Bei Mie nämlich tritt in der Modelltheorie die de Broglie-sche Amplitude ψ nicht auf, sondern nur die Elektrizitätsdichte selbst; die Folge ist, daß die Quantelung nicht die Teilchenexistenz erzeugen kann; vielmehr muß die Existenz von Elektronen bereits durch die klassische „Modelltheorie" in vollem Umfang erklärt werden. Es wird also ganz darauf verzichtet, die charakteristisch quantenmechanischen Begriffe für das Verständnis der Elektronenexistenz zu verwerten: Dies Problem wird nach wie vor aufgefaßt als rein klassisches, durch eine klassische Theorie zu lösendes Problem; und wir befinden uns ihm gegenüber wieder ganz in der früheren Hoffnungslosigkeit. —

Eine klassische Modelltheorie, welche die Wechselwirkung der Feldstärken F_{kl} mit den Materiewellen ψ beschreibt, ist bekanntlich zuerst von Gordon und Schrödinger entwickelt worden. Außerordentlich gefördert ist dieser Teil unseres Problems sodann durch Diracs Theorie des Drehelektrons mit den vier Schrödingeramplituden $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$. Aber bekannt-

1) G. Mie, Ann. d. Phys. **85**, 711, 1928.

Digitized by Google

lich ist auch Diracs Theorie noch in wesentlichen Zügen unzuverlässig: ein Unglück, das wir jetzt hinnehmen müssen, ohne es ändern zu können. Nebenbei bemerkt: Es scheint wohl keine Hoffnung vorhanden, daß man die Diracsche Theorie überhaupt noch verbessern kann, ohne sogleich wesentlich neue Wege einzuschlagen; und ich glaube, man muß überhaupt überzeugt sein, daß eine Lösung der Diracschen Schwierigkeiten nur im Rahmen der vollen Quantenelektrodynamik wird erzielt werden können: Man wird wohl in Zukunft den Aufbau der Quantenelektrodynamik in zwei getrennten Schritten ganz vermeiden müssen, und in einem einzigen Zuge, ohne klassisch-korrespondenzmäßige Krücken, eine reine Quantentheorie der Elektrizität zu formulieren versuchen. Aber das ist Zukunftsmusik.

Wenn man nun für die ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4 und das Viererpotential Φ_1, Φ_2, Φ_3, Φ_4 invariante Vertauschungsregeln aufstellen will, so wird man der in (II.), (III.) entwickelten Methode folgen, nur mit der Abänderung, daß gemäß (IV) bei den Multiplikationsregeln der ψ_k untereinander die $\{\}$-Symbole statt der $[\,]$-Symbole gleich Null bzw. gleich der δ-Funktion zu setzen sind. Es ergibt sich aber auch hier dieselbe Schwierigkeit, wie schon beim Vakuumfelde: die Methode ist nicht widerspruchsfrei durchführbar. Der innere Grund ist der, daß auch hier die Größen ψ_k, Φ_k durch die physikalisch wirklich bedeutungsvollen Größen nicht eindeutig bestimmt sind: Man kann ψ_k, Φ_k ersetzen durch ψ'_k, Φ'_k gemäß

$$\left.\begin{aligned} \Phi'_k &= \Phi_k + \frac{\partial V}{\partial x_k}, \\ \psi'_k &= e^{i\frac{2\pi e}{hc}V} \cdot \psi_k, \end{aligned}\right\} \quad (56)$$

ohne daß die Bewegungsgleichungen oder die beobachtbaren Größen (Feldstärken, Ladungsdichte usf.) sich ändern. Man bezeichnet diese Tatsache nach Weyl als „Eichinvarianz".

Heisenberg und Pauli haben die sich hier bietende Schwierigkeit zunächst durch einen Kunstgriff gewaltsam überwunden, worauf jedoch hier nicht eingegangen werden soll. Eine wirklich naturgemäße Behandlung der Eichinvarianz in der Quantenelektrodynamik bildet ein zunächst noch ungelöstes Problem, dessen Erledigung wohl aber nicht mehr in unerreichbarer Ferne liegt.

Zu den gleichfalls in der Arbeit von Heisenberg und Pauli zunächst nur unvollkommen gelösten, aber bestimmt schon jetzt vollkommen lösbaren Aufgaben gehört ferner die mathematische Umsetzung der Matrizen-Feldgleichungen (und Vertauschungsregeln) in entsprechende Eigenwertgleichungen (analog der Umsetzung der matrizenmechanischen Gleichungen eines Problems der Punktmechanik in die entsprechende Schrödingergleichung), sowie überhaupt die ausführlichere Entwicklung der mathematischen Technik, welche notwendig ist, um einerseits die Integration der Feldgleichungen wirklich durchzuführen und andererseits — gemäß dem allgemeinen Schema der statistischen Transformationstheorie — aus den so ausgeführten mathematischen Konstruktionen die Wahrscheinlichkeitsbeziehungen zwischen den beobachtbaren Größen der Quantenelektrodynamik zu berechnen, welche den eigentlichen physikalischen Inhalt der Theorie bilden. Hierher gehört auch der ausführliche Nachweis, daß die Theorie für langsam bewegte Elektronen ($v \ll c$) wieder zu der bewährten Formulierung der gewöhnlichen Quantenmechanik führt, die mit unretardierten Coulombschen Wechselwirkungen rechnet.

Aber nun zeigen sich in der Theorie von Heisenberg und Pauli wirklich ernstliche Schwierigkeiten, von denen man nicht hoffen kann, sie anders zu überwinden, als durch Einführung wesentlich neuer Gedanken. Es sei gleich gesagt, daß an diesen Schwierigkeiten eigentlich nicht die Quantenmechanik schuld ist; sondern die zugrunde gelegte klassische Theorie, die Modelltheorie, besitzt Eigenschaften, die sich hernach beim Quanteln in katastrophaler Weise auswirken. Es handelt sich um die singuläre Rückwirkung eines Elektrons auf sich selbst: Wir hatten uns in (IV.), bei der nichtrelativistischen Theorie, mit Hilfe der nichtkommatativen Multiplikation in sehr befriedigender Weise von ihr befreien können; aber jetzt zeigt sich, daß Entsprechendes in der relativistischen Theorie nicht möglich ist: Das Eigenfeld jedes einzelnen Elektrons liefert einen unendlich großen Energiebetrag, den man nicht durch eine invariante Formulierung eliminieren kann. Darüber kann man sich freilich gar nicht wundern. Denn es ist bekanntlich in der klassischen Maxwellschen Theorie nicht möglich, in invarianter Weise ein „Eigenfeld" des einzelnen Elektrons zu definieren; und man kann schließlich auch von der Quantenmechanik keine aus mathematischen Gründen unmögliche Leistungen erwarten. Es erweist sich also die klassische Modelltheorie hier als verhängnisvoll; und man wird wieder auf die schon oben ausgesprochene Vermutung hingedrängt, daß überhaupt unser Programm der Konstruktion einer Quantenelektrodynamik in zwei getrennten Schritten (Modelltheorie und Quantelung) nicht das endgültige sein kann. Formal scheint übrigens diese singuläre Energie des Feldes eines Elektrons

Digitized by Google

eng zusammen zu hängen mit einer anderen, noch nicht erwähnten Schwierigkeit: Schon das elektromagnetische Vakuumfeld zeigt außer seiner „richtigen" Energie (Strahlungsenergie) noch einen anderen, unendlich großen Energieanteil. Aber diese „Nullpunktsenergie" ist wenigstens eine unveränderliche Konstante, so daß sie nur theoretisch unerfreulich ist, praktisch jedoch gar nicht stört. Die Selbstenergie des Elektrons dagegen ist eine variable unendliche Größe, und bildet damit eine so schwere und störende Unmöglichkeit, daß es überhaupt kaum möglich scheint, mit der Theorie von Heisenberg und Pauli in praktischen Anwendungen weiter zu kommen, als mit der primitiveren Methode von Dirac.

Wir stehen also jetzt gerade an einem bedeutsamen Einschnitt in der Entwicklung der Quantenelektrodynamik. Das Ziel, das uns bisher geleitet hat: Korrespondenzmäßige Übertragung der Maxwellschen Theorie in quantenmechanische Form, dies Ziel ist durch die lange Reihe der besprochenen Arbeiten, endend mit der Arbeit von Heisenberg und Pauli, im wesentlichen abschließend erreicht worden. Die noch bestehenden Unvollkommenheiten, betreffend Eichinvarianz, Integrationstechnik usw., dürften bald erledigt werden.

Aber nun zeigt sich, daß diese quantenmechanische Maxwellsche Theorie an prinzipiellen Schwierigkeiten und Fehlern krankt: der Energieinhalt der Elektronen wird unendlich groß. Und um diese Schwierigkeiten zu bewältigen, werden durchaus neue, einschneidende Gedanken nötig sein, die nicht mehr aus korrespondenzmäßiger Verwertung der Maxwellschen Theorie entspringen können: Die Quantenmechanik muß aus sich selbst heraus neue Wege finden.

An dieser Stelle möchte ich aber die Aufmerksamkeit darauf lenken, daß im klassisch-physikalischen Gedankengut noch ein bislang unverwerteter Gedanke enthalten ist, der freilich nicht mehr der Maxwellschen Theorie zuzurechnen ist, sondern gerade eine Begrenzung der Gültigkeit der Maxwellschen Theorie liefern soll: Die Vorstellung eines endlichen Elektronenradius. Man kann bekanntlich für diesen Radius aus der Masse m des Elektrons eine vernünftige Größenordnung a berechnen nach der Gleichung

$$\frac{e^2}{a} = mc^2; \qquad (57)$$

und ich bin überzeugt, daß dies auch heute noch als ein tiefer, gewiß nicht zufälliger Zusammenhang angesehen werden muß. In der Theorie von Heisenberg und Pauli ist gewissermaßen eine zweifache Trägheit des Elektrons vorhanden: Erstens die endliche, durch das explizite Auftreten der Masse m in der Diracschen Gleichung bedingte; zweitens die unendliche, die aus dem unendlichen Energiegehalt des das Elektron umgebenden Feldes herrührt. In einer künftigen richtigen Theorie wird man wahrscheinlich 1. die erstere ganz streichen; 2. die letztere auf den gewünschten endlichen Betrag herunterdrücken müssen, unter Einführung eines Begriffes, der als korrespondenzmäßiges Analogon des klassischen Elektronenradius angesehen werden kann.

Erwägen wir nun zum Schluß noch einmal den Stand des Elektronenproblems heute und vor der Quantenmechanik, so haben wir vor allem zu unterscheiden zwischen dem Problem der Existenz und dem der Konstitution der Elektronen. Die Maxwellsche Theorie so abzuändern (für hohe Feldstärken), daß Felder mit kleinen, kugelförmigen Ladungsanhäufungen möglich werden, das hat schon in der klassischen Theorie keine großen Schwierigkeiten gekostet. Vielmehr war die Schwierigkeit diese: Zu begründen, daß alle Elektronen dieselbe Ladung haben, daß die Ladung einer solchen Ladungswolke nicht stetig veränderlich ist. Gerade diese Schwierigkeit ist aber in der Quantenelektrodynamik vollständig erledigt — obwohl andererseits die mit dem Begriff des „Elektronenradius" zusammenhängenden Fragen zur Zeit noch ganz ungeklärt sind. Deshalb werden wir sagen dürfen, daß wir heute zwar nicht die Konstitution, wohl aber die Existenz des Elektrons theoretisch verstanden haben.

Nachtrag bei der Korrektur: (19. Oktober). Die hier ausgedrückte Überzeugung von der tiefen Bedeutsamkeit der Gleichung (57) hat inzwischen durch eine Arbeit von Fürth[1]) eine wichtige Stütze erhalten. Fürth hat nämlich die (für Elektron und Proton angewandte) Gleichung (57) kombiniert mit der hypothetisch eingeführten Gleichung

$$\frac{1}{k}(a_E + a_p)(m_E + m_p) = h, \qquad (58$$

in welcher die Indizes E und P sich auf Elektron und Proton beziehen, während k ein Zahlfaktor ist. Nach (57) und (58) kann man aus dem bekannten Werte der Feinstrukturkonstanten den Wert des Massenverhältnisses Proton : Elektron errechnen; es ergibt sich die richtige Größe, wenn man k annähernd gleich 2 wählt. Zur theoretischen Begründung von (58) kann allerdings gegenwärtig nur soviel gesagt werden, daß sie die einfachste dimensionell mögliche Verknüpfung von Massen m und Längen a mit dem Wirkungsquantum h darstellt; ihre Einordnung in eine Theorie der Elektronenstruktur bleibt also eine Aufgabe der Zukunft.

1) R. Fürth, Zeitschr. f. Phys. **57**, 429, 1929.

Digitized by Google

J. Frenkel (Leningrad), Einige Bemerkungen zur Elektronentheorie der Metalle.

1. Es wird darauf hingewiesen, daß die Beweglichkeit der Elektronen in einem äußeren elektrischen Feld nicht nur als Folge einer zusätzlichen der Feldstärke proportionalen Geschwindigkeit dargestellt werden kann, sondern ebensogut als eine Folge einer verschiedenen Wahrscheinlichkeit der Verschiebungen nach verschiedenen Richtungen (mit unveränderter Geschwindigkeit), oder einer verschiedenen freien Weglänge, die etwas größer in der Feldrichtung als in der entgegengesetzten Richtung sein muß. Im Falle der Boltzmannschen Statistik wird die „Übergangswahrscheinlichkeit" in einer Richtung die einen Winkel Θ mit der Feldrichtung E bildet, proportional zu $e^{-\frac{\varepsilon E l}{kT}\cos\Theta}$ (ε Elektronenladung, l freie Weglänge). Die Wahrscheinlichkeit, eine Strecke l ohne Zusammenstoß zurückzulegen, ist proportional zu $e^{-\mu l}$, wo $\mu = \mu_0 - \frac{\varepsilon E}{kT}\cos\Theta$ und $\mu_0 = \frac{1}{l_0}$ den gewöhnlichen Streuungskoeffizient beim Fehlen des Feldes ($E = 0$) bedeutet. Diese Resultate können leicht der Fermischen Statistik angepaßt werden.

2. Es wird eine Skizze der Blochschen Theorie der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle gegeben, und gezeigt, daß diese Theorie die Wirkung des Feldes gerade durch die Veränderung der „Übergangswahrscheinlichkeiten", oder genauer der Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen stationären Elektronenbewegungen ohne Feld, beschreibt. Sie bestimmt in der Tat, nach der Diracschen Störungstheorie, die Änderung der Koeffizienten c_k, welche sich auf bestimmte Bewegungen der Elektronen im feldlosen Metall beziehen.

3. Es wird eine elementare Ableitung der Blochschen Formel für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit eines Metalls von einem äußeren Magnetfeld angegeben. Die Beweglichkeit eines Elektrons ist umgekehrt proportional zu seiner normalen Geschwindigkeit. Die durch das Magnetfeld bedingte Orientierung der Elektronen ist mit einer Trennung der Elektronenpaare mit größter Geschwindigkeit und mit einer weiteren Vermehrung dieser Geschwindigkeit verknüpft. Daraus folgt eine Verminderung der Leitfähigkeit, die sich ganz elementar berechnen läßt, und zwar für den Nullpunkt der Temperatur, die praktisch keinen Einfluß auf diese Erscheinung hat.

4. Es wird die Bedeutung der verschiedenen Beweglichkeit der verschiedenen Elektronen für den Hallschen Effekt auseinandergesetzt. Bei Berücksichtigung dieser individuellen Beweglichkeit erhält man verschiedene Zahlenwerte für den Hallschen Koeffizienten, je nach dem statistischen Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten.

Diese Überlegungen genügen aber nicht zum Verständnis des anomalen (positiven) Vorzeichens des Halleffektes bei einigen Metallen. Es wird die hierbezügliche Theorie von Peierls kritisiert und der Gedanke ausgesprochen, daß diese anomalen Effekte nur durch Berücksichtigung der zweiten Näherung in der Störungstheorie der Elektronenbewegung erklärt werden können.

W. Heitler (Göttingen), Die Quantentheorie der Valenz.

Wenn die Chemiker von einem Element, z. B. von Wasserstoff sagen, es sei einwertig, so ist damit zweierlei ausgedrückt: 1. daß zwei H-Atome die Neigung haben, sich zu einem Molekül zusammenzuschließen, 2. daß es aber nicht mehr möglich ist, ein drittes H-Atom anzulagern; dieses wird von den beiden zu einem Molekül vereinigten Atomen abgestoßen. Die Valenzen sind, wie die Chemiker sagen, abgesättigt.

Wenn es sich um die homöopolare Bindung handelt, d. h. wenn die Atome elektrisch neutral sind, ist dieses Verhalten der Atome mit den Mitteln der klassischen Mechanik und Elektrodynamik gar nicht zu begreifen. Wollte man irgendwelche Anziehungskräfte noch nicht bekannter Art annehmen, so ist nicht einzusehen, warum gerade nur zwei H-Atome sich anziehen, ein drittes aber nicht mehr. Es müßten sich dann ganze Klumpen von Atomen bilden, statt der wohl ausgebildeten zweiatomigen Moleküle.

Im folgenden soll versucht werden, einen kurzen Überblick zu geben, über die Antwort, die die Quantenmechanik auf diese Frage gibt.

Um zunächst zu verstehen, wieso zwei Atome sich aneinanderfügen, wird man sie aus größerer Entfernung zusammenbringen und ihre Wechselwirkung untersuchen. Die Wechselwirkungsenergie der Atome ist eine Funktion ihres Abstandes. Ergibt nun die Rechnung, daß die Wechselwirkungsenergie bei Annäherung der Atome sinkt, d. h. daß die Atome sich anziehen, dann ist die Möglichkeit zur Molekülbildung gegeben; umgekehrt, wächst bei Annäherung die Wechselwirkungsenergie, so stoßen sich die Atome ab, und Molekülbildung ist ausgeschlossen. — Hierbei wird die Bewegung der Atome gemäß der klassischen Mechanik angenommen.

Digitized by Google

Wir denken uns die Kerne etwa zweier Wasserstoffatome in dem festem Abstand R. Der Ortsvektor des einen Kernes a sei R_a, der des andern b sei R_b. Die Schrödingersche Eigenfunktion des Wasserstoffelektrons hängt von dem Abstand des Elektrons (Ortsvektor r) ab und sei mit $\varphi(R-r)$ bezeichnet. Für sehr großen Kernabstand ist dann $\varphi(R_a-r_1)\varphi(R_b-r_2)$ näherungsweise eine Eigenfunktion für die beiden Atome; dabei sind die Indizes 1 und 2 die Nummern der Elektronen. Wegen der Gleichartigkeit der Elektronen ist auch $\varphi(R_a-r_2)$ $\varphi(R_b-r_1)$ eine Eigenfunktion.

Das Problem ist also für große Abstände entartet (Austauschentartung). Setzt man für kleinere Abstände ein Störungsverfahren an, so führt diese Entartung dazu, daß man als approximierende Eigenfunktionen in bekannter Weise die symmetrischen bzw. antisymmetrischen Linearkombinationen

$$\psi_{\pm} = \varphi(R_a-r_1)\varphi(R_b-r_2) \pm \varphi(R_a-r_2)\varphi(R_b-r_1)$$

nehmen muß. Die Störungsenergie erster Näherung wird dann

$$E_{\pm}(R) = E_0(R) \pm E_Q(R).$$

E_0 kann als klassische Coulombsche Wechselwirkung der Schrödingerschen Ladungswolke (Dichte $|\varphi|^2$) aufgefaßt werden. Dagegen kann die Austauschenergie

$$E_Q = \int H\varphi(R_a-r_1)\,\varphi(R_b-r_1)\,\varphi(R_a-r_2)\,\varphi(R_b-r_2)\,d\tau_1\,d\tau_2$$

nicht als klassische Wechselwirkung von Ladungen aufgefaßt werden.

Es ergeben sich zwei verschiedene Wechselwirkungen E_+ und E_-. Die Ausrechnung

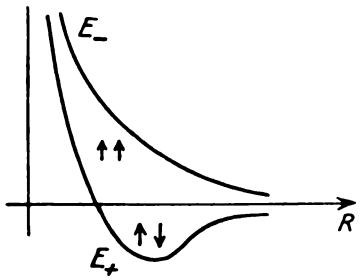


Fig. 1.

von E_Q hat gezeigt, daß erstens E_Q wesentlich größer als E_0 ist, und daß das Vorzeichen von E_Q negativ ist. Das heißt also, daß in dem einen Fall die Energie als Funktion des Abstandes positiv ist, im anderen Falle negativ. Bei sehr kleinen Entfernungen bewirkt die Kernabstoßung immer ein Steigen der Kurve, so daß also der Verlauf Fig. 1 herauskommt.

Wie man sieht, ergibt sich in dem einen Fall E_+ tatsächlich die Möglichkeit zur Molekülbildung, während der andere Fall E_- nur Abstoßung liefert. Die quantitative Ausrechnung ergab für das H_2-Molekül auch die Molekülkonstanten (Dissoziationsarbeit, Trägheitsmoment usw.) in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die Kräfte, die zur Molekülbildung führen, sind also im wesentlichen die Austauschkräfte E_Q.

Das Paulische Prinzip verlangt, daß die Spinvektoren der beiden Elektronen bei der symmetrischen Lösung antiparallel ($\uparrow\downarrow$), bei der antisymmetrischen Lösung parallel ($\uparrow\uparrow$) stehen. Wenn man will, kann man anschaulich die Austauschenergie E_Q als Kopplungsenergie zwischen den Spinvektoren auffassen; sie tritt mit positiven Zeichen auf, wenn die Spins antiparallel stehen, ($\uparrow\downarrow$) mit negativen Zeichen, wenn sie parallel ($\uparrow\uparrow$) stehen.

Man kann jetzt weiter zeigen, daß diese Kopplungskräfte auch gerade die typischen Eigenschaften der Valenzkräfte haben. Betrachten wir einen Fall, wo keine chemische Bindung möglich ist: Die Wechselwirkung etwa eines *He*-Atoms mit einem *H*-Atom. *He* besitzt eine abgeschlossene Schale. Diese ist dadurch charakterisiert, daß in ihr ein Paar von Elektronen $\uparrow\downarrow$ vorkommt.

He *H*.
$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$

Man sieht hieraus, daß nur eine einzige Art der Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen möglich ist.

Rechnet man die Wechselwirkung dieser beiden Atome aus, so findet man:

$$E = E_0 - E_Q. \qquad (1)$$

Dies ist die einzige Möglichkeit der Wechselwirkung. Daß hier $-E_Q$ steht, kann man sich so klar machen: Vertauschbar sind nur die Elektronen mit gleicher Spinrichtung, da andernfalls ein Zustand entstehen würde, wo die beiden *He*-Elektronen parallelen Spin haben, was das Paulische Prinzip verbietet. Vertauschung von Elektronen mit parallelem Spin liefert aber, wie wir bei H_2 gesehen haben, eine Kopplungsenergie $-E_Q$.

Die Wechselwirkungsenergie $E_0 - E_Q$ bedeutet nun aber Abstoßung der beiden Atome.

Was für *He* gilt, gilt auch für alle Atome mit abgeschlossenen Schalen, mögen sie mit irgendeinem andern Atom in Wechselwirkung kommen, da abgeschlossene Schalen nur aus Elektronenpaaren bestehen. Die Theorie liefert also gerade das richtige chemische Verhalten der Edelgasatome.

Wir haben in zwei einfachen Fällen gesehen, daß die Austauschenergie für das chemische Verhalten maßgebend ist.

Digitized by Google

Die Verallgemeinerung auf beliebige Atome liegt jetzt auf der Hand. Wir werden erwarten, daß Elektronenpaare, insbesondere abgeschlossene Schalen, abstoßend wirken; dagegen können freie Leuchtelektronen bei geeignetem Partner zur Anziehung führen. Häufig sind die abgeschlossenen Schalen soviel fester an den Kern gebunden, daß ihre Wirkung gegenüber der Wirkung der Leuchtelektronen, wenn nicht vernachlässigbar ist, so doch wenigstens eine untergeordnete Rolle spielt.

Nehmen wir also an, wir haben ein Atom mit n Elektronen, die unter sich parallele Spinrichtung haben (Spinvektor des einen Atoms).

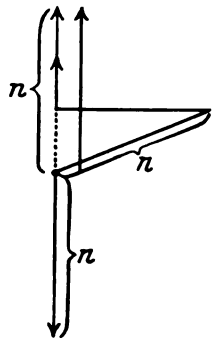


Fig. 2.

Tritt mit ihm ein zweites solches Atom mit n freien Leuchtelektronen in Wechselwirkung, so lehrt die Theorie der Richtungsquantelung, daß die Projektion des einen Spinvektors auf den andern bei zwei verschiedenen aufeinanderfolgenden Stellungen eine Differenz von zwei Spineinheiten haben muß. Es sind also folgende $n+1$ Stellungen möglich: (Fig. 2).

Die Rechnung ergab für die Wechselwirkungsenergie

$$E_s = E_0 + E_Q (n - s - s^2). \qquad (2)$$

Dabei ist s die vektorelle Summe der beiden Spinvektoren ($s = 0, 1, \ldots n$) die Spineinheit zu $^1/_2$ gerechnet. (2) ist die natürliche Verallgemeinerung von (1) und geht für $n = 1$ in (1) über. Für $s = 0$ (antiparallele Stellung) ergibt sich

$$E_s = E_0 + n E_Q . \qquad (3)$$

Das Austauschintegral E_Q ist ähnlich gebaut wie beim Wasserstoff, aber bisher nur für wenige Fälle berechnet. Machen wir bis auf weiteres die Annahme[1]), daß es wie bei H_2 negativ ist und für E_s den wesentlichen Beitrag liefert, so bedeutet (3) in der Tat Molekülbildung. Das entspricht nun sehr schön der chemischen Tatsache, daß zwischen den beiden Atomen eine n-fache Bindung besteht.

Hier zeigt sich deutlich die Äquivalenz unserer Theorie mit der Elektronenpaarvorstellung von Lewis. Das Lewissche Elektronenpaar ist nichts weiter, als ein Paar von Elektronen mit antiparalleler Spinrichtung, die aus zwei verschiedenen Atomen stammen und eine Austauschbindung E_Q zustande bringen. Die angegebene Formel zeigt, daß jedes Paar einen Beitrag E_Q zur Bindung liefert.

Wenn ein Molekül alle seine freien Elektronen zur Bindung verbraucht hat, d. h. wenn sie alle mit Elektronen eines anderen Atoms ein Paar gebildet haben, dann sind die Valenzen abgesättigt. Für ein drittes Atom werden diese Elektronenpaare des Moleküls wie abgeschlossene Schalen wirken, es wird abgestoßen. Es ist also nicht mehr möglich, daß dieses Atom auch gebunden wird.

Die bisher entwickelte Theorie bedarf noch einer wesentlichen Erweiterung. Es zeigt sich, daß sie einerseits nur einen Teil der chemischen Tatsachen umfaßt, andererseits aber auch spezielle Voraussetzungen macht, die nicht immer erfüllt sind, z. B. kann die Bindung im O_2-Molekül nicht auf den Austauschkräften beruhen. Das O-Atom besitzt in seiner äußersten L_2-Schale vier Elektronen, von denen zwei antiparallele Spinrichtung haben. $\uparrow\downarrow\ \uparrow\ \uparrow$

Bei der Wechselwirkung mit einem zweiten O-Atom würde das Paar $\uparrow\downarrow$, das ja wie wir gesehen haben, abstoßend wirkt, die Bindung der beiden anderen Elektronen $\uparrow\uparrow$ überkompensieren. Man darf die Wirkung des Paares nicht, wie es bei (2) vorausgesetzt wurde, vernachlässigen, da es genau so fest, wie die andern beiden Elektronen gebunden ist. Dasselbe gilt a fortiori von den Halogenen.

Indessen wurde bisher immer, insbesondere bei der Ableitung von (2) angenommen, daß die zu den Spinkopplungskräften führende Austauschentartung die einzige Entartung der beiden zur Wechselwirkung bestimmten Atome ist. Aber gerade die Elemente der Sauerstoff- und der Halogengruppe befinden sich allgemein im Grundzustand in P-Termen, d. h. das Bahnimpulsmoment ist $l = 1$. Die magnetische Quantenzahl m kann die Werte $m = -1, 0, 1$ annehmen. Das ganze System ist also 9-fach entartet. Bei der Wechselwirkung tritt eine Richtungsquantelung der Impulse l ein (Fig. 3), derart, daß die Komponenten l in der Kernverbindungslinie ganzzahlig gequantelt sind. Ist die Summe der l-Komponenten beider Atome 0, so handelt es sich um Σ-Terme, ist sie 1, 2 . . ., um Π, Δ . . .-Terme. Die verschiedenen Wechselwirkungsenergien ergeben sich als Wurzeln eines

1) Diese Annahme ist für S-Terme (vgl. unten) wohl berechtigt.

Digitized by Google

Säkularproblems, in dem auch Energiegrößen von folgendem Typ vorkommen:

$$\int H \varphi_0 (R_a - r_1) \varphi_1 (R_b - r_2) \varphi_1 (R_a - r_1) \varphi_0 (R_b - r_2) \text{ usw.}$$

Die Indizes bezeichnen die magnetische Quantenzahl (Drehimpuls um die Kernverbindungslinie). In diesen Integralen handelt es sich um einen Austausch von Impuls, und man kann sie als Kopplungskräfte zwischen den l-Vektoren auffassen, in voller Analogie zu den Austauschkräften. Über Vorzeichen und Größe dieser

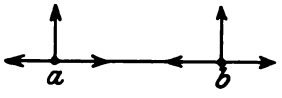


Fig. 3.

Integrale ist noch nichts bekannt, sicher sind sie von der gleichen Größenordnung wie die Austauschintegrale. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sie ebenfalls zur Molekülbildung führen können. Wenn dem aber so ist, so muß man einem Atom, daß in einem Zustand mit $l > 0$ ist, ebenfalls eine Valenz zuschreiben, die wir l-Valenz nennen wollen.

Die Bindung von Molekülen O_2, F_2 Cl_2 .... wird auf dieser Valenz beruhen. Man kann sehen, daß die l-Valenz sich nur gegen eine l-Valenz betätigen kann, nicht aber gegen die früher betrachteten Spinvalenzen.

Die Theorie der l-Valenz liegt noch ganz im Anfang. Ein näheres Eingehen hierauf ist deshalb unmöglich.

Zum Schluß noch einige Bemerkungen über mehratomige Moleküle. Für Moleküle vom Typ CH, NH_3... wo ein Zentralatom von den andern Atomen umgeben wird, gilt die vorige Theorie, sofern es sich nur um Spinvalenzen handelt, unverändert. Das sind alles Moleküle, wo nur eine Art von Bindung vorkommt. Die Bindungsenergie für CH_4 ist $E_0 + 4E_Q$.

Wesentlich anders liegt es aber für Moleküle vom Kettentyp wie z. B.

$$H-C \equiv C-H, \text{ oder } \begin{matrix} & H & H & \\ H- & C & - C & -H. \\ & H & H & \end{matrix}$$

Die Theorie der chemischen Bindung für diese Fälle liegt ebenfalls noch ganz in den Anfängen. Man kann bis jetzt sicher sagen: Die Bindungsenergie setzt sich auch nicht einmal näherungsweise additiv aus den Bindungsenergien der einzelnen Valenzstriche zusammen; die Bindung zwischen C—H wird beeinflußt von der benachbarten Bindung C—C usw. Insofern ist auch der Sinn der Valenzstriche hier noch nicht klar. Anderseits kann man aber wohl ruhig behaupten, daß die Austauschkräfte hinreichen werden, um die Bindung zu erklären. Die mathematischen Schwierigkeiten sind vorderhand noch zu groß, um die allgemeine Theorie zu leisten.

Ein ausführlicher Bericht über dieses Thema erscheint später in dieser Zeitschrift.

J. Frenkel (Leningrad), Zur Heitler-Londonschen Theorie der homoöpolaren Moleküle. (Nachträgliche Bemerkung.)

Es scheint mir, daß in den Überlegungen von Heitler und London, die sich auf Moleküle mit mehreren Elektronenpaaren beziehen, ein prinzipieller Fehler steckt. Das Verhalten dieser Valenzelektronen wird nämlich durch Eigenfunktionen charakterisiert, die symmetrisch in bezug auf wohlbestimmte Elektronenpaare sind. Der wellenmechanische Sinn des Pauli-schen Prinzips wird dabei in der Beschränkung der Symmetrie dieser Eigenfunktionen auf einzelne Elektronenpaare betrachtet.

In der Wirklichkeit aber sind die verschiedenen Elektronen in einem Atom oder Molekül als prinzipiell ununterscheidbar voneinander anzusehen. Von bestimmten Elektronen, im Sinne ihrer Zuordnung zu bestimmten „Quantenbahnen" oder zu bestimmten Atomen, kann folglich keine Rede sein. Dies läßt sich u. a. aus der Gestalt derjenigen Eigenfunktionen einsehen, die in der bekannten Heisenbergschen Theorie der Austauschresonanz angegeben werden, und wo alle Elektronen als vollkommen gleichberechtigt auftreten. Eigenfunktionen, die sich in bezug auf verschiedene Elektronen verschiedenartig verhalten würden, kommen dabei gar nicht in Betracht. Schon aus diesem Grunde sind die in bezug auf gewisse Elektronenpaare symmetrischen und in bezug auf andere antisymmetrischen Funktionen auszuschließen.

Dementsprechend ist es nicht richtig, den Sinn des Pauliprinzips in der Einschränkung der Symmetrie der Eigenfunktionen auf einzelne Elektronenpaare zu sehen. Die korrekte wellenmechanische Interpretation des Pauliverbots besteht in einer bestimmten Einschränkung des Funktionensystems, das sich nach der Heisenbergschen Resonanztheorie ergibt. Es wird nämlich daraus ein Teilsystem ausgewählt, dessen Glieder miteinander und nur miteinander kombinieren können. Insbesondere gehören dazu die

Digitized by Google

in bezug auf alle Elektronen antisymmetrischen Funktionen. Sie entsprechen demjenigen Spezialfall, daß die magnetischen Achsen aller Elektronen gleichorientiert sind. Die Frage nach der Bestimmung der anderen Eigenfunktionen und ihrer Zuordnung zu bestimmten Orientierungstypen ist, wie es scheint, noch nicht vollständig gelöst worden.

G. Gamow (Leningrad), Über die Struktur des Atomkernes.

Seit das Kernmodell des Atoms im Jahre 1911 von E. Rutherford zum erstenmal vorgeschlagen war, beschäftigte sich die physikalische Forschung hauptsächlich mit der Frage über die Bewegung der kernumlaufenden Atomelektronen, welche für die physikalische und chemische Haupteigenschaften des Atoms verantwortlich sind. In den Arbeiten von N. Bohr und seiner Schule ist das Atommodell unter der Anwendung der Quantentheorie glänzend entwickelt und jetzt mit Hilfe der neuen Heisenberg-Schrödingerschen Mikromechanik (Quantenmechanik, Wellenmechanik) fast zum Ende gebracht worden.

Im selben Jahrzehnte hat die Experimentalphysik ein großes Material über den Atomkern selbst gesammelt, aber nur mit Hilfe der neuen Mechanik ist es gelungen, die beobachteten Tatsachen und Regelmäßigkeiten zusammenzufassen und ein bestimmtes, obwohl vorläufiges und ziemlich grobes, Modell des Atomkernes zu zeichnen.

In den folgenden Zeilen möchte ich einen kurzen Bericht über die erwähnten Resultate geben, sowie auch über die Schwierigkeiten, welche auf dem Wege der weiteren Entwicklung der Kerntheorie stehen und noch zu überwinden sind. Seit der Entdeckung Astons, daß die Atomgewichte sehr nahe durch ganze Zahlen darstellbar sind, hat die Hypothese, daß alle Kerne von Protonen und Elektronen gebaut sind, einen festen Grund gewonnen. Die Experimente von E. Rutherford und J. Chadwick, wo aus verschiedenen Kernen Protonen künstlich herausgeworfen wurden, sind als eine weitere Bestätigung dieser Hypothese anzusehen. Wissen wir die Atomnummer und das Atomgewicht, so können wir die Zahl von Protonen und Elektronen im Kerne einfach ausrechnen. Die kleinen Unterschiede zwischen Atomgewicht und Atomgewichtssumme der Kernprotonen und Elektronen (Massendefekt), geben uns direkt die ganze Energie, mit welcher die Kernbausteine zusammengebunden sind. Es ist auch fast ganz sicher, daß ein sehr wichtiges Kernstrukturelement ein von vier Protonen und zwei Elektronen konstruiertes Gebilde ist, welches als das, bei radioaktivem Zerfall wegfliegendes, α-Teilchen bekannt ist.

Der außerordentlich große Massendefekt (Stabilität) des α-Teilchens macht es verständlich, daß auch im Kerninnern das α-Teilchen seine Individualität nicht verliert.

Wie Rutherford gezeigt hat, kann man Protonen nur aus Elementen mit von $4n$ verschiedenen Atomgewichten herauswerfen. Daraus kann man schließen, daß im Kerne alle Protonen in α-Teilchen festgepackt sind und nur einige (1, 2, 3 — für Atomgewichte $4n+1$, $4n+2$, $4n+3$), welche für die Konstruktion eines neuen α-Teilchens nicht ausreichen, weniger gebunden sind. Diese Protonen werden wir „frei" nennen.

Außerdem gibt es im Kerne einen gewissen Überfluß der in α-Teilchen nicht gepackten „freien" Kernelektronen. In bezug auf die letzteren ist eine sehr interessante Regelmäßigkeit entdeckt worden (G. Beck, Zeitschr. f. Phys. Bd. 50 S. 548, 1928). Für die Elemente,

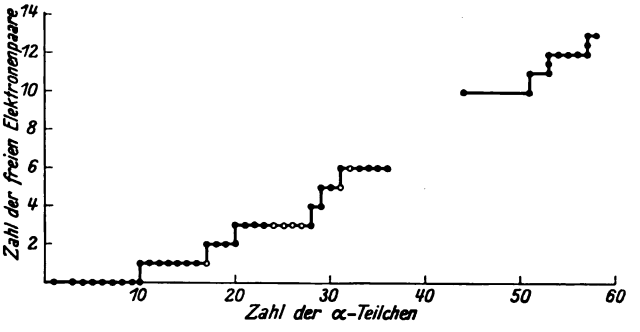


Fig. 1.

welche freie Protonen nicht enthalten (Atomgewicht $4n$) sind Elektronen immer in Paaren vorhanden und die Paarenzahl hängt vom Atomgewicht stufenweise ab, wie in Fig. 1 gezeigt ist. Diese Tatsache ist so zu verstehen: Der Hauptbestandteil des Kernes besteht aus einem Konglomerat der α-Teilchen, an welche noch eine gewisse Zahl der Elektronen angelagert sein kann. Die Zahl der stabilen Elektronenniveaus ist vollständig durch das α-Konglomerat bestimmt und an jedem Niveau befinden sich zwei Elektronen mit verschiedenen Spinrichtungen (Pauliprinzip). Wenn beim radioaktiven Zerfall die Zahl von α-Teilchen im Kern abnimmt, werden einige Niveaus unstabil und zwei Elektronen fliegen nacheinander weg; das sind die gut bekannten β-Diaden beim radioaktiven Zerfall. Auch im

Digitized by Google

stabilen Gebiet am Stufenstellen muß es möglich sein, für den Kern zwei Elektronen zu verlieren, was offenbar mit natürlicher β-Aktivität von einigen leichten Elementen (K, Rb, ...) verknüpft ist.

Jetzt können wir die Gesamtenergie des Kernes folgendermaßen in vier Teile zerlegen:

$$E = N_\alpha \cdot \varepsilon_\alpha + E_\alpha + E_p + E_e ,$$

wo ε_α der Massendefekt eines einzelnen α-Teilchens ist und E_α, E_p, E_e bzw. Bindungsenergien des α-Konglomerats, der freien Protonen und der Kernelektronenschalen bezeichnen. Die Bindungsenergien sind in Fig. 2 angegeben.

Die Unterschiede zwischen den Kurven geben uns Protonenbindungsenergien. Wir müssen auch gewisse Sprünge an Elektronenanlagerungsstellen erwarten. Leider aber reicht das bisher bekannte Material über Massendefekte nicht aus, um die Kurven glatt zu zeichnen und in drei Bestandteile zerlegen zu können. Die allgemeine Form der Kurve ist durch α-Konglomeratenergie bestimmt — wir sehen, daß für schwere Elemente unsere Kurve wieder heruntergeht, was den spontanen Zerfall mit α-Aussendung erlaubt.

Wir werden jetzt versuchen, den allgemeinen Gang der Massendefekt-Kurve theoretisch zu verstehen.

Fragen wir nach den Kräften, welche das α-Konglomerat zusammenhalten, so wollen wir

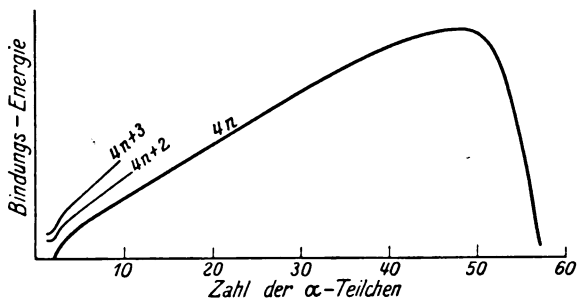


Fig. 2.

eine Art Anziehungskräfte (Polarisationskräfte?) zwischen α-Teilchen annehmen, welche in kleinen Entfernungen Coulombsche Abstoßungskräfte überwiegen. Die Bestätigung der Existenz solcher Kräfte kann man auch direkt in den Rutherfordschen Experimenten über anomale Streuung der α-Teilchen in Helium finden.

Diese Kräfte variieren sehr stark mit der Entfernung $\left(\text{etwa wie } \frac{1}{r^5}\right)$ und können schon in Entfernungen von etwa 10^{-12} cm vernachlässigt werden. Außerdem sollen alle α-Teilchen im Kern in demselben Quantenzustand, nämlich im Grundzustand, sein, weil das Pauliprinzip, welches die Elektronenschalenbildung im Atom und im Kern selbst verursacht, auf α-Teilchen nicht anwendbar ist (α-Teilchen haben keine magnetische Momente). Eine solche Gesamtheit der Teilchen mit schnell variierenden Anziehungskräften (im Bereich der Kernabstände kann man Coulombsche Kräfte in erster Näherung vernachlässigen), kann man etwa wie ein „Wassertröpfchen" betrachten (G. Gamow, Proc. Roy. Soc. A. Vol. 123 S. 386, 1929). Die „Oberflächenspannung" hält dieses α-Konglomerat zusammen und kompensiert den „inneren Druck", welcher durch α-Teilchen-Nullpunktsenergie verursacht ist. Die vorläufige Ausrechnung eines solchen Modells nach der Hartreeschen Methode von „selfconsistent field" gibt uns schon eine gute Übereinstimmung der Größenordnung nach mit dem Tröpfchenradius. Außerdem muß nach diesem Modelle das Tröpfchenvolum mit dem Atomgewicht zunehmen

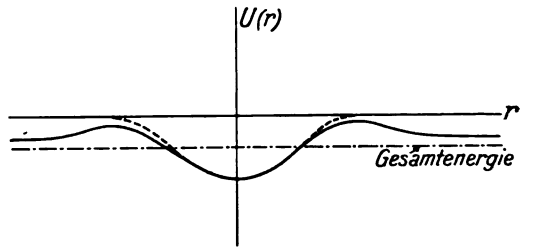


Fig. 3a.

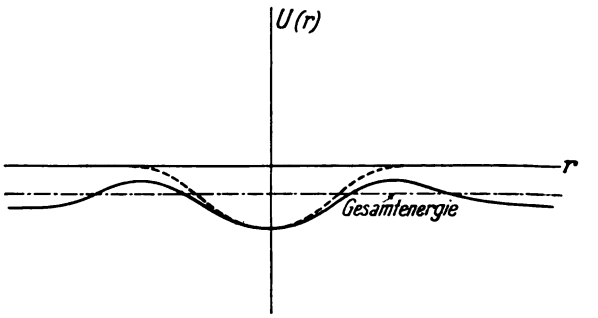


Fig. 3b.

(Dichte bleibt konstant), was mit anderen Kernradiusbestimmungen in guter Übereinstimmung steht. Mit Vernachlässigung der Coulombschen Kräfte bekommen wir für Tröpfchen immer negative Energie und ein solches Gebilde muß stabil sein. Wenn wir aber die Abstoßungskräfte in Betracht ziehen, so wird das Potential in größeren Kernentfernungen etwas herabgesetzt (Fig. 3a), und für sehr große Kernladung wird unser Gebilde schon unstabil sein (Fig. 3b). So verstehen wir den allgemeinen Gang der Massendefektkurve und die Möglichkeit des α-Zerfalls für schwere (besser: schwer geladene) Kerne.

Digitized by Google

Wenn wir uns jetzt zum mehr detaillierten Studium des α-Zerfalls wenden, so treffen wir eine prinzipielle Schwierigkeit, welche nur mit Hilfe der Wellenmechanik erklärbar ist.

Wir haben schon gesehen, daß der Atomkern mit einer Potentialschwelle (Fig. 3) umgeben ist. Die α-Teilchen, welche bei dem radioaktiven Zerfall vom Kern herausfliegen, müssen diese Schwelle überwinden. Experimentelle Untersuchungen zeigen aber, daß die α-Teilchen-Energie dazu nicht ausreicht; für U z. B. ist die Potentialschwelle sicher höher als 10^{-6} erg., während die Energie der von U ausgeschleuderten α-Teilchen nur 10^{-6} ist. Klassisch wird das α-Teilchen immer innerhalb des Kernes bleiben und der Zerfall ist unmöglich. Nach der Wellenmechanik ist es nicht so — es gibt immer eine von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit, daß das α-Teilchen durch solche Potentialwand durchgeht — die Wahrscheinlichkeit ist klein und zwar um so kleiner, als die Potentialschwelle größer und die Teilchenenergie kleiner ist.

Das gibt die Erklärung des oben erwähnten Paradoxons. Die konsequente Anwendung dieser Ideen ermöglicht uns auch die vollständige Theorie des α-Zerfalls zu geben und die experimentell schon lange Zeit bekannte Geiger-Nuttalsche Beziehung zwischen den radioaktiven Zerfallkonstanten und α-Teilchenenergien theoretisch zu erklären und präzisieren (G. Gamow, Zeitschr. f. Phys. **51**, 204, 1928, G. Gamow und F. Houtermans, Zeitschr. f. Phys. **52**, 496, 1928, Condon und Gurney, Nature Sep. 22, 1928, Phys. Rev. Vol. **33**, 122, 1929).

Wir können dieselben Betrachtungen anwenden für die Ausrechnung der Wahrscheinlichkeit, daß ein α-Teilchen in den Kern von außen herein kommt — was für die Theorie der Atomzertrümmerung nützlich ist. Die Rechnung zeigt (G. Gamow, Zeitschr. f. Phys. **52**, 510, 1928), daß diese Wahrscheinlichkeit nur für leichte Elemente genügend groß ist, damit die Zertrümmerung experimentell nachweisbar wäre. Die Rechnungsresultate stimmen überein mit den Experimenten der Cambridge-Forscher. Der interessante Punkt der Zertrümmerungstheorie ist, daß man theoretisch ein Resonanzphänomen zu erwarten hat, wenn die α-Teilchenenergie mit einer der Kerneigenschwingungen übereinstimmt (Gurney, Nature. R. H. Fowler und Wilson, Proc. Roy. Soc. Vol. **124**, 493, 1929). Dieses Phänomen war bisher experimentell noch nicht beobachtet.

Wenn ein α-Teilchen in den Kern hereinkommt, so gibt es drei Möglichkeiten: entweder fliegt das α-Teilchen wieder weg ohne irgendwelche dauernde Änderung, oder aber bleibt das α-Teilchen im Kern gebunden und gibt seine Energie an das weggeworfene Proton; daß dies der Fall bei der Zertrümmerung des Stickstoffs (mit α-Teilchen) ist, hat R. A. S. Blackett nach der Nebelmethode gezeigt) oder endlich (wenn die Energie des α-Teilchens genügend groß ist) fliegt es mit dem Proton wieder heraus. Im zweiten Falle muß die Protonenenergie streng definiert sein — im dritten können α-Teilchen und Protonen ein kontinuierliches Spektrum haben. Es ist wohl möglich, daß das von Rutherford und Chadwick (Proc. Cambr. Phil. Soc. Vol. XXV, S. 186, 1929) beobachtete kontinuierliche Protonenspektrum bei Al-Zertrümmerung diese Ursache hat (siehe auch Bothe, Zeitschr. f. Phys. **51**, 613). Komplizierter ist die Sachlage mit der Theorie der β-Umwandlung. Die Hauptschwierigkeit ist hier die Unbestimmtheit der Energie der β-Elektronen. Wie Ellis gezeigt hat, ist diese Unbestimmtheit von primärer Natur und kann nicht durch irgendwelche Streuung in Atomhüllen erklärt sein. Wir haben auch keine Prozesse, wo wir Kompensation dieser Energie finden können. Es sieht aus, als ob wir hier die Nichterhaltung der Energie zum erstenmal treffen (N. Bohr). Diese Schwierigkeit kann vielleicht nur bei weiteren gründlichen Abänderungen der gegenwärtigen Elektronendynamik erklärt werden.

Bei radioaktiven Umwandlungen beobachten wir auch oft eine sehr kurzwellige elektromagnetische Strahlung (γ-Strahlen), welche die Kernumwandlungsprozesse begleiten. Diese Strahlen sind von Ellis und L. Meitner schon genau untersucht. Es ist möglich, die γ-Spektrum in ein Termsystem zu zerlegen, aber die physikalische Bedeutung der Terme ist bisher noch ganz dunkel.

Zum Schluß möchten wir noch an ein Erscheinungsgebiet erinnern, welches nur teilweise zum Kernproblem gehört — nämlich die Koppelungsphänomene zwischen Kernumwandlungen und Atomelektronen. Die Kern-γ-Strahlen können die Elektronen von Elektronenschalen des Atoms abwerfen (sekundäre β-Strahlen). Betrachten wir das als gewöhnlichen Photoeffekt, so kommen wir zum Widerspruch mit der Erfahrung: theoretisch ausgerechnete Absorptionskoeffizienten sind sehr viel (20—30mal) kleiner als experimentell gemessene.

Außerdem darf theoretisch der Absorptionskoeffizient nur von der γ-Wellenlänge abhängen; experimentell hängt er (Ellis) auch von der Linienlage in dem Termsystem ab. Noch schlechter steht es mit der Zusammenwirkung der α-Teilchen mit den Atomelektronen.

In der Regel fliegt ein α-Teilchen durch Elek-

Digitized by Google

tronen, ohne die Elektronen zu stören. Für *AcX* aber ist die Koppelung so groß, daß etwa 10 Proz. von α-Teilchen ein Elektron aus der K-Schale wegwerfen (L. Meitner), wofür wir keinen Grund finden können.

Alle diese Erscheinungen sprechen für eine sehr strenge innere Koppelung (vom Rosseland-Auger-Typus) zwischen Atomelektronen und Kern selbst — die Koppelung, welche die Grenze zwischen Kern und Atom fast vernichtet.

BESPRECHUNGEN.

Max Planck, Einführung in die theoretische Physik. I. Band: Einführung in die allgemeine Mechanik. Gr.-8°. VII u. 226 S. Mit 43 Fig. 4. Aufl. Leipzig, S. Hirzel. 1928. RM 6.—, geb. RM 8.—.

Das für das Studium der Mechanik so vielfach bewährte, in seiner abgeklärten Darstellung so genußreiche Werk erscheint nunmehr in vierter Auflage. Wesentliche Änderungen sind naturgemäß bei dem abgeschlossenen Charakter des Buches auch diesmal nicht vorgenommen worden, es darf also auf die erste Besprechung in dieser Zeitschrift (**18**, 167, 1917) hingewiesen werden. Lanczos.

Max Planck, Einführung in die theoretische Physik. III. Band: Einführung in die Theorie der Elektrizität und des Magnetismus. Gr.-8°. VII u. 206 S. Mit 12 Fig. 2. Aufl. Leipzig, S. Hirzel. 1928. RM 6.—, geb. RM 8.—.

Auch in der Theorie des elektromagnetischen Feldes ist sowohl die Anlage des Werkes, wie die Auswahl und Einteilung des behandelten Stoffes unverändert geblieben. (Siehe die Besprechung der 1. Auflage in dieser Zeitschrift **24**, 23, 1923.)

Durch die Neuauflagen sind nunmehr alle vier Bände der Planckschen einführenden Lehrbücher wieder lieferbar. Lanczos.

Tagesereignisse.

Die Deutsche Glastechnische Gesellschaft in Frankfurt/M. hält ihre 12. Tagung in Berlin vom 14. bis 16. November 1929 ab. Von den angemeldeten Vorträgen nennen wir: Tammann, Göttingen: Verhalten der Gläser in ihrem Erweichungsintervall. — Karmaus, Augustfehn/O.: Verwandtschaft des Emails zum Glas und zu keramischen Glasuren. — Friedrich, Karlsruhe: Praktische Beispiele industrieller Menschenführung. — Hirsch, Berlin: Entwicklung der Wannensteinherstellung. — Jaeckel, Berlin: Glasentfärbung. — v. Reis, Herzogenrath: Neuzeitliche Spiegelglas-Herstellung. — Keppeler, Hannover: Untersuchungen an Flaschengläsern. — Jochim, Frankfurt/M.: Feuerführung von Wannen. — Eckert, Charlottenburg: Weißhohlglaswannen. — Bartsch, Jena: Maschinelle Bearbeitung von ff. Steinen. — Hausner, Rommerode: Schutz der Wannensteine vor frühzeitiger Auflösung. — Müllensiefen, Karlsruhe: Hängedecken in Glasschmelzöfen. — Brownlee, Toledo: Glasschmelzöfen in Amerika.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Die Direktoren an dem Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung in Heidelberg Professor Dr. Richard Kuhn (früher Technische Hochschule Zürich) und Professor Dr. K. W. Hauser zu ord. Honorarprofessoren der Chemie bzw. Physik an der Universität Heidelberg, der ord. Professor an der Universität Riga Dr. Mieczyslaw Centnerszwer zum ord. Professor der physikalischen Chemie an der Universität Warschau.

Ehrung: Die Amsterdamer Akademie der Wissenschaft hat ihre im Jahre 1907 nach dem Tode von Bakhuis Roozeboom gestiftete goldene Medaille dem holländischen Gelehrten Dr. J. J. van Laar verliehen. Van Laar war ehemals Professor an der Universität Amsterdam und lebt seit etwa 20 Jahren in der Schweiz, die letzten 10 Jahre in Tavel sur Clarens.

Gestorben: Der ord. Honorarprofessor für theoretisch-physikalische Chemie an der Universität Heidelberg Geheimer Hofrat Dr. August Horstmann.

Angebote.

PHYSIKER

mit guten chemischen Kenntnissen und Erfahrungen für lichtelektrische Entwicklungs- und Forschungsarbeiten gegen gute Vergütung zu umgehendem Eintritt

gesucht

Bewerbungen unter S. H. 21 an den Verlag dieser Zeitschrift

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Digitized by Google

Physics Lib.

DEC 4 1929

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 15.70 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 11.30, im Ausland $ 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Bücher-sendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 21. Ausgegeben am 1. November 1929. Nr. 795. Printed in Germany. **30. Jahrgang.**

INHALT:

Originalmitteilungen:

G. v. Békésy, Zur Theorie des Hörens. Hierzu Tafel XVI. S. 721—745.

H. Senftleben und O. Riechemeier. Eine Methode zur Untersuchung des Reaktionsverlaufes bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen. Hierzu Tafel XVII. S. 745—750.

Vorträge und Diskussionen des V. Deutschen Physikertages in Prag vom 15.—21. September 1929.

H. Rausch v. Traubenberg, (Prag), Neuere Untersuchungen an Kanalstrahlen. S. 750 bis 758.

W. Seitz und G. Harig (Aachen), Über das Schwärzungsgesetz der photographischen Platte für Elektronenstrahlen. Vorgetragen von W. Seitz. Hierzu Tafel XVIII—XXII. S. 758—760.

C. Ramsauer u. R. Kollath (Berlin), Über den Wirkungsquerschnitt der Edelgasmoleküle gegenüber Elektronen unterhalb 1 Volt. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) S. 760-766.

V. F. Hess u. O. Mathias (Graz), Neue Registrierungen der kosmischen Ultrastrahlung auf dem Sonnblick 3100 m. S. 766—767.

E. Steinke (Königsberg i. Pr.), Neue Untersuchungen über die durchdringende Heßsche Strahlung. S. 767—771.

H. Kallmann und B. Rosen (Berlin), Über Ionisations- und Dissoziationsvorgänge in einfachen Gasen. Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem. S. 772—773.

F. Kirchner (München), Präzisionsmessungen der Kathodenstrahlgeschwindigkeit. S. 773 bis 777.

H. Kulenkampff (München), Bemerkungen zur Ionisierungswirkung schneller Elektronen. S. 777—780.

H. Pose (Halle), Nachweis von Atomtrümmern aus Aluminium durch Messung der Ionisation eines einzelnen *H*-Strahls. S. 780—782.

Besprechungen:

Maurice et Louis de Broglie, Introduction a la physique des rayons X et gamma. S. 782.

Handbuch der Astrophysik. Herausgegeben von G. Eberhard, A. Kohlschütter, H. Ludendorff. S. 783.

G. Kirsch, Geologie u. Radioaktivität S. 783.

E. Rietschel, Die $2-3^1/_2$ jährige und die 2jährige Temperaturschwankung. S. 783.

E. Warburg, Lehrbuch der Experimentalphysik für Studierende. S. 784.

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1929/30. S. 784.

Personalien. S. 784.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Digitized by Google

Wissenschaftliche Optik

aus

Kalkspat
Quarz
Flußspat
Gips u. Glimmer
Steinsalz
Glas

B. Halle Nachfl.
Optische Werkstätten
Berlin-Steglitz

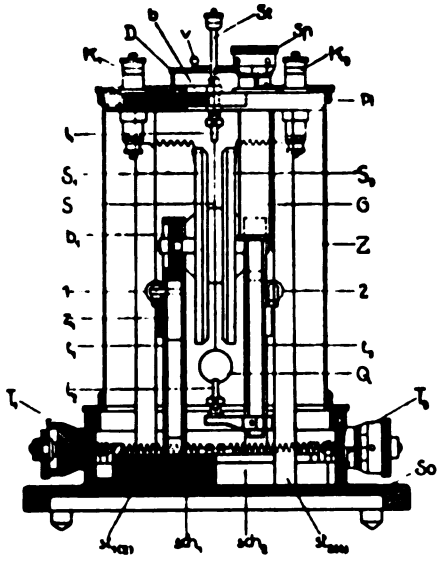
Überragend
sind unsere überall bekannten
aschefreien Filter Nr. 589 und 590.

Mit unseren
Rundfiltern
Faltenfiltern
Extraktionshülsen
Filtrierpapieren in Bogen
bilden sie unentbehrliche Hilfsmittel für jedes Laboratorium.

Unsere Preisliste, ein Wegweiser für jeden Interessenten, versenden wir kostenfrei.

Carl Schleicher & Schüll
DÜREN, Rheinland

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn
MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923. Seite 166—170

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 21 — 1. November 1929 — 30. Jahrgang

Redaktionsschluß für Nr. 23 am 15. November 1929.

INHALT:

Originalmitteilungen:

G. v. Békésy, Zur Theorie des Hörens. Mit Tafel XVI. S. 721.

H. Senftleben u. O. Riechemeier, Eine Methode zur Untersuchung des Reaktionsverlaufes bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen. Mit Tafel XVII. S. 745.

Vorträge und Diskussionen des V. Deutschen Physikertages in Prag vom 15.—21. September 1929.

H. Rausch v. Traubenberg, Neuere Untersuchungen an Kanalstrahlen. S. 750.

W. Seitz u. G. Harig, Über das Schwärzungsgesetz der photographischen Platte für Elektronenstrahlen. Mit Tafel XVIII—XXII. S. 758.

C. Ramsauer u. R. Kollath, Über den Wirkungsquerschnitt der Edelgasmoleküle gegenüber Elektronen unterhalb 1 Volt. S. 760.

V. F. Hess u. O. Mathias, Neue Registrierungen der kosmischen Ultrastrahlung auf dem Sonnblick (3100 m). S. 766.

E. Steinke, Neue Untersuchungen über die durchdringende Heßsche Strahlung. S. 767.

H. Kallmann u. B. Rosen, Über Ionisations- und Dissoziationsvorgänge in einfachen Gasen. S. 772.

F. Kirchner, Präzisionsmessungen der Kathodenstrahlgeschwindigkeit. S. 773.

H. Kulenkampff, Bemerkungen zur Ionisierungswirkung schneller Elektronen. S. 777.

H. Pose, Nachweis von Atomtrümmern aus Aluminium durch Messung der Ionisation eines einzelnen *H*-Strahls. S. 780.

Besprechungen:

M. et L. de Broglie, Introduction a la physique des rayons X et gamma. S. 782.

Handbuch der Astrophysik. Herausgegeben von G. Eberhardt, A. Kohlschütter, H. Ludendorff. S. 783.

G. Kirsch, Geologie und Radioaktivität. S. 783.

E. Rietschel, Die 3—3½jährige und die 2jährige Temperaturschwankung. S. 783.

E. Warburg, Lehrbuch der Experimentalphysik für Studierende. S. 784.

Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1929/30. Nachtrag. S. 784.

Personalien. S. 784.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie des Hörens.

Über die eben merkbare Amplituden- und Frequenzänderung eines Tones. Die Theorie der Schwebungen.

(Mitteilung aus dem k. ung. Telegraphentechnischen Versuchsamt, Budapest.)

Von Georg v. Békésy.

Mit Tafel XVI.

I. Einleitung.

Fast sämtliche für das Ohr charakteristische Größen, wie die Fühlgrenze, die Hörschwelle usw. ändern sich mit der Frequenz außerordentlich stark, meist um mehr als das Hundert- und Tausendfache. Für die weitere Entwicklung der Hörtheorie ist es nun wichtig zu wissen, ob diese starke Frequenzabhängigkeit etwa darin begründet ist, daß an den verschiedenen Stellen der Basilarmembran die in Erregung kommenden Nerven derartig verschiedene Eigenschaften besitzen oder ob die physikalischen Eigenschaften des Ohres diese ungleichmäßige Schallübertragung bewirken. Würde letzteres zutreffen und könnte man annehmen, daß längs der ganzen Basilarmembran die Nervenfasern ganz gleichartig auf die Druckwirkung reagieren, so besteht die Hoffnung, daß durch genaues Erfassen der physikalischen Wirkungsweise der Schallübertragung im Ohr, die gerade für die Fernsprechtechnik so wichtigen Frequenzabhängigkeiten abgeleitet werden können.

Zunächst scheint anatomisch der Annahme der Gleichheit der Nerven längs der Basilarmembran nichts zu widersprechen, denn sowohl die Nervenenden als auch die Zellen im Gehirn zeigen in den mikroskopischen Bildern eine ausgesprochene Gleichförmigkeit, die nicht nur für das Ohr, sondern auch für die übrigen Sinnesorgane vorhanden ist. Chemisch werden sie sich wohl auch nicht viel unterscheiden, da eine verschiedene Färbbarkeit der Nerven in den verschiedenen Teilen der Membran im allgemeinen nicht beobachtet wird.

Um die Eigenschaften der Nervenerregung messend verfolgen zu können, scheint die Bestimmung der eben merkbaren Amplitudenänderung, der Unterschiedsschwelle, besonders geeignet zu sein. Denn die sogenannte relative Unterschiedsschwelle, die das Verhältnis der eben merkbaren Amplitudenänderung ΔJ eines Tones zur gesamten Amplitude J darstellt, d. h. $\frac{\Delta J}{J}$

Digitized by Google

ist von der Güte der physikalischen Schallübertragung im Ohr gänzlich unabhängig und somit eine reine Nerveneigenschaft. Dies ist leicht zu verstehen, da die beiden zu vergleichenden Töne mit den Amplituden J und $J+\Delta J$ den gleichen Übertragungsfaktor besitzen, der im Quotient herausfällt. Da bei mittleren Lautstärken eine Amplitudenänderung von 10 Proz. bereits wahrgenommen wird und somit die beiden zu vergleichenden Töne sich in ihrer Schallstärke nur wenig unterscheiden, so kann angenommen werden, daß selbst in einem nichtlinearen System, wie es die Schallübertragung im Ohre darstellt, sich ebenfalls der Übertragungsfaktor so wenig ändert, daß er keine Rolle spielt. Somit gestattet die Messung der Frequenzabhängigkeit der Unterschiedsschwelle die gewünschte Frage zu beantworten. Da Vorversuche zeigten, daß die durch Alkoholgenuß, Kokaininjektion und durch Ermüdung des Ohres durch starken Schall entstehenden Hörschwellenänderungen stets mit einer Änderung der Unterschiedsschwelle verbunden sind, so ist zu erwarten, daß bei einer Frequenzunabhängigkeit der Unterschiedsschwelle auch die übrigen Schwellen der Nervenerregung frequenzunabhängig sind.

Es ist jedoch wichtig festzustellen, daß durch diese Messung lediglich bestimmt wird, ob die einzelnen Nervenfasern sich gleichartig verhalten, während die gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Nervenfasern, wie sie die Kontrastwirkung[1]) zeigt, die offenbar für jede Frequenz eine andere ist, da sich mit der Frequenz die Breite und Form des Erregungsgebietes auf der Basilarmembran ändert, bei dieser Messung nicht zur Geltung kommt. Es bleibt daher auch für den Fall, daß sich die Unterschiedsschwelle als frequenzunabhängig erweist, noch für die einzelne Frequenz eine gewisse Verschiedenheit in der Nervenerregung zurück, die sich jedoch auf die Kontrastwirkung zurückführen lassen muß. Zu dieser Gruppe gehören sämtliche Erscheinungen, bei denen die normale Verteilungsform der Erregung längs der Basilarmembran gestört wird, wie z. B. bei den Schwebungen oder bei jedem gleichzeitigen Einwirken mehrerer Töne.

Da die beiden letzten, mit modernen technischen Mitteln, ausgeführten Messungen der Unterschiedsschwelle von V. O. Knudsen[2]) und R. R. Rieß[3]) sich bezüglich der Frequenzabhängigkeit direkt widersprechen, so wollen wir zunächst auf einige physiologische Störerscheinungen eingehen.

1) G. v. Békésy, Physik. Zeitschr. **29**, 793, 1928.
2) V. O. Knudsen, Phys. Rev. **21**, 84, 1923.
3) R. R. Rieß, Phys. Rev. **31**, 867, 1928.

2. Die Meßtechnik der Unterschiedsschwellenbestimmung.

Unter den in Betracht kommenden Störwirkungen spielt die Ermüdungserscheinung eine große Rolle. Wie schon früher gezeigt wurde[1]), kann sich nämlich die Lautstärke eines konstanten Tones infolge Ermüdung um das Mehrfache ändern. Um zu zeigen, in welch hohem Maße dadurch die Frequenzabhängigkeit beeinflußt werden kann, betrachten wir die sogenannten Kurven gleicher Lautstärke. Wir ermitteln diese, indem dem einen Ohr ein Ton von 800 Hz. und einer gegebenen Amplitude zugeführt wird, die ein gewisses Vielfache der Amplitude bei der Hörschwelle ist, und nun festgestellt wird, welche Schallstärke irgendein anderer Ton, beliebiger Frequenz, besitzen muß, damit er dem anderen Ohr zugeführt, gleichlaut erscheint wie der konstante Vergleichston von 800 Hz. In Fig. 1 ist nun durch die gestrichelten Kurven dargestellt, welche Schallstärke in Dyn/cm² die Töne verschiedener Frequenz haben müssen, damit sie gleichlaut erscheinen, wie ein Ton von 800 Hz., dessen Schallstärke gleich der Hörschwelle bzw. den 10-, 10^2-, 10^3- und 10^4-fachen Wert derselben beträgt. Derartige Kurven wurden bereits von B. A. Kingsbury[2]) aufgenommen. Führt man

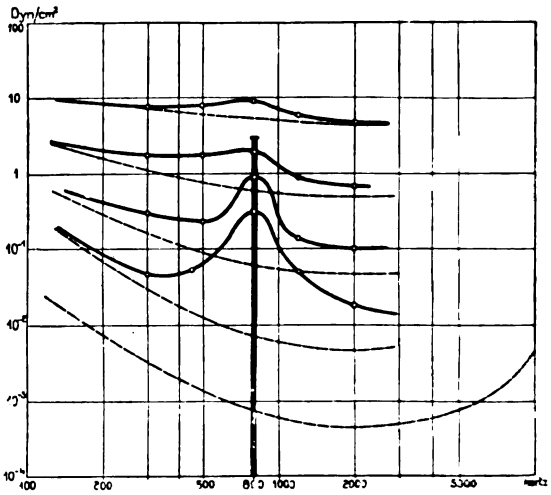


Fig. 1. Kurven gleicher Lautstärke nach einer Ermüdung durch einen Ton von 800 Hz.

nun aber die Messung so aus, daß man das Ohr, dessen Kurven gleicher Lautstärke man aufgenommen hat, mittels eines Tones von 800 Hz. und der in der Fig. durch einen starken schwarzen Strich eingezeichneten Schallstärke 2 Minuten lang ermüdet und erst hierauf die Schallstärken

1) G. v. Békésy, Physik. Zeitschr. **30**, 115, 1929.
2) B. A. Kingsbury, Phys. Rev. **29**, 588, 1927.

Digitized by Google

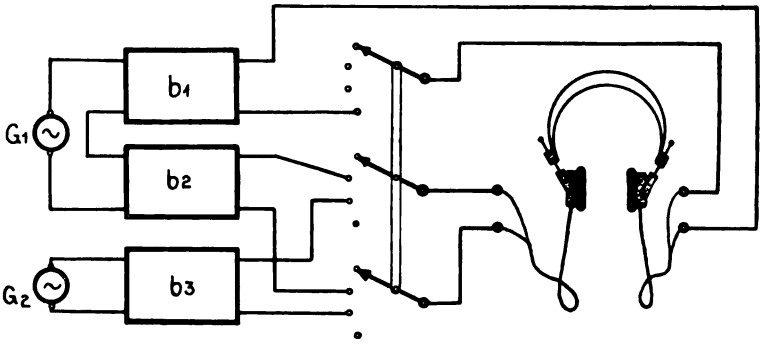


Fig. 2. Schaltung zur Aufnahme der Kurven gleicher Lautstärke mit vorhergehender Ermüdung.

ermittelt, welche die gleiche Lautstärke ergeben wie der Vergleichston im anderen Ohr, so erhält man die stark ausgezogenen Kurven.

Die Schaltung, mit der diese Messungen ausgeführt wurden, ist in Fig. 2 dargestellt. Zunächst schaltet man den Umschalter auf die unterste Stufe und verändert die Eichleitung b_1, die von dem Generator G_1 mit der konstanten Frequenz von 800 Hz. gespeist wird, solange bis man die Hörschwelle erreicht hat. Durch entsprechende Verstellung von b_1 erhält man dann die konstanten Vergleichstöne, deren Amplituden das 10-, 10^2-, .. der Hörschwelle betragen. Vermittelst der Eichleitung b_2 stellt man den Ermüdungston auf die gegebene Schallstärke ein. Die Messung mit vorhergehender Ermüdung führt man nun so aus, daß man zunächst den Schalter 2 Minuten lang auf die Eichleitung b_2 schaltet, dann ohne Pause auf die Eichleitung b_3, über die der Fernhörer den Ton variabler Frequenz erhält, dessen Lautstärke man schließlich mit dem Ton im anderen Fernhörer vergleicht, wozu der Schalter an b_1 geschaltet wird. Dies wiederholt man solange, bis die beiden letzten Lautstärken gleich erscheinen, was meist nach 4—6 Einstellungen erreicht ist. Aus den verschiedenen Werten von b_3, die man ohne Ermüdung und mit Ermüdung erhält, läßt sich die Verzerrung der Kurven ermitteln.

Selbstverständlich bildet sich diese Deformation der Kurven innerhalb 10—15 Minuten zurück, doch bleibt bei den Monate lang dauernden Messungen, meist immer mit der gleichen Frequenz von 800 Hz., der Normalfrequenz der Fernsprechtechnik, eine deutliche und bleibende Störung bestehen, die besonders für die Töne kleiner Schallstärke groß ist. Das für den Ermüdungston auftretende Zusammenrücken der Kurven bewirkt, daß einer Änderung der Schallstärke nach der Ermüdung eine größere Lautstärkenänderung entspricht wie vorher, so daß auch die Unterschiedsschwelle herabgesetzt wird.

Die zeitliche Abnahme der Unterschiedsschwelle infolge Ermüdung ist in Fig. 3 für 800 Hz. und 10 Dyn/cm² Schallstärke dargestellt, wobei die punktierten Kurven die beobachteten Extremwerte bei 8 Personen darstellen. Die Kurven wurden aufgenommen, indem der konstanten Schallstärke mittels eines in den Stromkreis geschalteten rotierenden Potentiometers, sinusförmige Amplitudenschwankungen, 4 pro Sek., überlagert wurden. Dabei wurden die Amplitudenschwankungen auf einen gewissen Betrag eingestellt, derart, daß beim Einschalten des Tones die Schwankungen nicht beobachtbar waren und nun die Zeit ermittelt, bei der sie hörbar wurden. Da es sich um relative Messungen handelt, so ist es zweckmäßig, als Kriterium für die Hörbarkeit der Schwankungen nicht den Wert anzunehmen, bei dem sie gerade merkbar werden, da sich dieser Wert durch das Wandern der Aufmerksamkeit stark ändert, sondern einen gewissen größeren Wert, den man sich während einer Meßreihe möglichst festzuhalten sucht. Dieses Verfahren, das bei relativen Messungen stets angewendet werden kann, liefert meist eine kleinere Streuung. Man könnte nun meinen, daß neben der Ermüdung der Nerven auch eine Änderung der Aufmerksamkeit erfolgt, wodurch ebenso eine Änderung der Unterschiedsschwelle entsteht. Doch ist dies nicht der Fall, denn stellt man die Amplitude der Schwankungen so ein, daß sie etwa nach 2 Minuten hörbar werden und fordert den Beobachter auf, der natürlich von dem Zweck der Messungen nicht

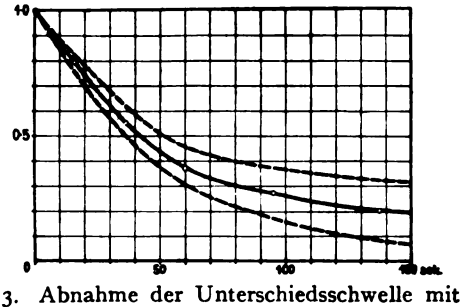


Fig. 3. Abnahme der Unterschiedsschwelle mit der Zeit infolge Ermüdung.

Digitized by Google

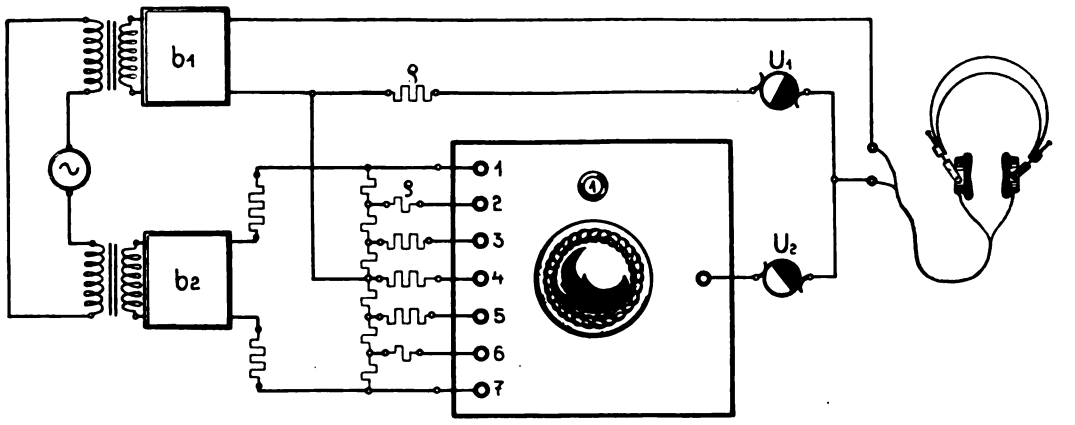


Fig. 4. Schaltung zur Messung der Unterschiedsschwelle.

unterrichtet ist, jede Sekunde sich stark zu konzentrieren, ob die Schwankungen hörbar sind, so ist die ermittelte Zeit, bei der die Schwankungen auftreten, genau die gleiche, als wenn man nach Einschalten des Tones 1,5 Minuten wartet und erst dann auf die Schwankungen achtet.

Es wurde weiter festgestellt, daß die Größe der Ermüdung in dem Frequenzbereich von 400—2000 Hz. sich nicht merklich ändert, mit abnehmender Schallstärke abnimmt und gleich bleibt, ob man den schwankenden Ton mit einem Ohr oder mit beiden abhört. Ermüdet man das eine Ohr mit einem Ton gleicher Frequenz, so tritt im anderen Ohr keine Änderung der Unterschiedsschwelle ein.

Der starke Einfluß der Ermüdung bringt es mit sich, daß wir für die Messung der Unterschiedsschwelle den Lautstärkevergleich zweier, aufeinander folgender kurzer Tonimpulse für geeigneter halten als das Verfahren von Knudsen und Rieß, bei denen die Schwankung eines Dauertones bis zur Beobachtbarkeit vergrößert wurde. Um aus dem Lautstärkevergleich der Tonimpulse die Unterschiedsschwelle ermitteln zu können, verfährt man nach den besonders von den Psychologen[1]) ausgearbeiteten Verfahren folgendermaßen. Während der eine der Tonimpulse seine Schallstärke konstant beibehält, kann der andere Impuls eine Reihe von Schallstärkewerten durchlaufen, die sich immer um den gleichen Betrag erhöhen und so angeordnet sind, daß der mittlere Wert die gleiche Schallstärke besitzt wie der erste Tonimpuls, während der größte und der kleinste Wert deutlich von dem ersten Tonimpuls sich unterscheiden läßt. Führt man nun für sämtliche Schallstärkewerte den Lautstärkevergleich durch, so wird man bei den mittleren Werten Lautstärkengleichheit feststellen, während man bei den größeren und kleineren Werten die Verschiedenheit mehr oder weniger beobachtet. Nimmt die Unterschiedsschwelle zu, so wird die Zahl der Schallstärkewerte, bei denen man Gleichheit empfindet, größer, während sie bei einer Verbesserung kleiner wird. Es ist somit die Unterschiedsschwelle proportional der Zahl der Gleichheitsfälle $\Sigma g l$ und natürlich auch der Differenz ΔS zwischen zwei aufeinander folgenden Schallstärkewerte. Führt man bei jedem Schallstärkewert den Vergleich n mal durch, so ergibt sich für die eben merkbare Amplitudenänderung

$$\Delta J = \frac{1}{2}\frac{\Sigma g l}{n}\Delta S.$$

Es ist dabei zweckmäßig ΔS so einzustellen, daß die Zahl der Gleichheitsfälle bei allen Messungen und Beobachtern möglichst gleich bleibt, da dann die durch das Wandern der Aufmerksamkeit entstehenden Fehler, die eine Streuung der Gleichheitsurteile erzeugen und nur durch Betrachtung der Fehlergesetze richtig erfaßt werden können, bei allen Messungen die gleichen sind und daher bei Bestimmung der Änderung der Unterschiedsschwelle nicht berücksichtigt werden müssen.

Die Schaltung, mit der die Messungen ausgeführt wurden, ist in Fig. 4 dargestellt. Der Generator arbeitet über zwei genau gleiche Transformatoren auf zwei Eichleitungen, von denen die eine b_1 die Schallstärke des konstanten Tonimpulses bestimmt, der durch den schon früher beschriebenen, einstellbaren Unterbrecher U_1 geschaltet wird. Die andere Eichleitung ist mit einem ihrer Charakteristik entsprechenden Widerstand abgeschlossen, dessen mittlerer Teil einen Spannungsteiler mit 6 gleichen Stufen darstellt. Je nachdem, an welche Stufe der Fernhörer geschaltet ist, wird eine größere oder kleinere Spannung zu der Grundspannung der Eichleitung b_1 addiert oder subtrahiert, wodurch die Schallstärkenänderung des, durch den Schalter U_2 eingeschalteten zweiten Tonimpulses erfolgt.

1) R. Pauli, Psychologisches Praktikum.

Digitized by Google

Durch Ändern von b_2 kann die Größe der Schallstärkendifferenz zwischen den einzelnen Stufen geändert werden. Ändert man beide Eichleitungen gleichzeitig um den gleichen Betrag, so wird die Schallstärke geändert, ohne daß sich das Verhältnis der Schallstärkenänderung zur gesamten Schallstärke verschiebt. Da die Eichleitung die Schallstärke logarithmisch ändert, so

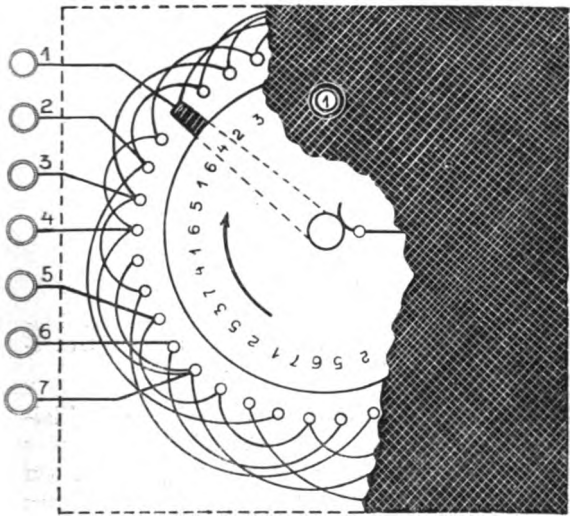


Fig. 5. Mischschalter.

beherrscht man hier bequem den ganzen Lautstärkebereich. Die kleinen Korrektionswiderstände ϱ sind so berechnet, daß bei jeder Abzweigung des Spannungsteilers der Scheinwiderstand vom Fernhörer aus gemessen konstant bleibt.

Da es wichtig ist, daß der Beobachter die Messungen unbewußt ausführt, so wurde ein Mischschalter konstruiert, der in Fig. 5 näher dargestellt ist. Dreht man den Schalter jeweils um einen Knopf, so werden die 7 Stufen nacheinander in verschiedener unregelmäßiger Reihenfolge dargeboten.

Man führt eine Messung aus, indem man durch Drücken eines Knopfes die in einem anderen Zimmer befindlichen Schalter U_1 und U_2 elektrisch in Tätigkeit setzt. Hat man den Lautstärkevergleich ausgeführt, so dreht man den Schalter um einen Knopf weiter und kann dann ablesen, welche Stufe eingeschaltet war. Man trägt dann in ein Schema neben jeder Stufe ein, ob man sie lauter, gleich oder schwächer gehört hat. Bei den endgültigen Messungen jedoch sind die Ziffern bedeckt, so daß man ihre Verteilung überhaupt nicht kennt. Die Messung geschieht dabei derart, daß nach jedem Lautstärkevergleich der Schalter um einen Knopf weiter gedreht wird und durch Niederdrücken eines Knopfes ein Relais betätigt wird, das die Zahl der Gleichheitsfälle usw. registriert. Zeigt ein viertes Relais an, daß bereits $n = 70$ Messungen ausgeführt sind, so kann man die Summe der Gleichheitsfälle ohne weiteres ablesen und in obige Formel einsetzen. Es ist hierbei nur bei der Einstellung der Schallstärkenänderung darauf zu achten, daß sie mindestens so groß ist, daß die beiden äußersten Stufen immer richtig beurteilt werden, da sonst die Formel ungültig wird. Eine derartige Vereinfachung der Messung ist notwendig, da über 50 000 Lautstärkevergleiche ausgeführt werden mußten.

Bei den endgültigen Messungen wurde stets an Stelle des Fernhörers, der bei tiefen Frequenzen wegen den großen Schwingungsamplituden und dem seitlichen Abfließen der tiefen Töne sehr oberwellenreich ist, die in Fig. 6 gezeichnete Anordnung verwendet. Sie stellt einen elektrodynamischen Tonsender mit davorgeschalteten akustischen Siebketten dar, bei der der Ton mittels eines Hartgummirohres dem Ohr zugeführt wird. Die passende Siebkette ist durch den Hahn leicht auszuwählen.

Von der Zeitdauer der einzelnen, einander gleichen, Tonimpulse hängt die Unterschiedsschwelle nicht ab. Da wie schon früher gezeigt wurde, auch für schwache Töne die Lautstärke meist innerhalb 0,3 Sekunden nach dem Einschalten ihren Maximalwert erreicht hat, so genügt es für die Dauer der einzelnen Tonimpulse 0,5 Sekunden zu wählen.

Die Zeitspanne zwischen den beiden zu ver-

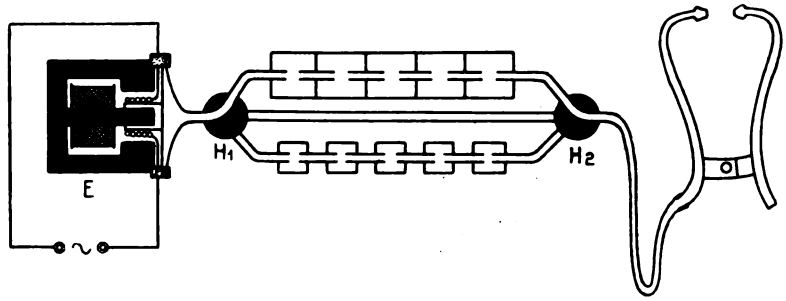


Fig. 6. Tonsender mit akustischen Siebketten.

Digitized by Google

gleichenden Tonimpulsen hat ebenfalls nur einen geringen Einfluß. Nach der von W. Köhler[1]) entwickelten Theorie des Sukzessivvergleiches kommt nämlich beim Vergleich lediglich ein Gefühl des Steigens oder Fallens der Schallstärke zum Bewußtsein, so daß man über die Schallstärkenänderung urteilen kann, ohne daß man sich den Toncharakter oder die absolute Schallstärke der beiden Töne vergegenwärtigt hätte. Dieses Gefühl des Steigens oder Fallens beruht wohl darauf, daß ermittelt wird, ob die durch den ersten Impuls zurückbleibende Änderung der Nerven mit der beim Auftreten des zweiten Impulses entstehenden Veränderung der Nerven überein stimmt. Da dieser Vergleich stets denselben Vorgang darstellt, so muß auch die Unterschiedsschwelle die gleiche bleiben. Ist die Pause zwischen den beiden zu vergleichenden Impulsen lang, so kann eine allmähliche Rückbildung der ersten Nervenänderung eintreten, so daß man einen zweiten gleichen Tonimpuls als stärker empfindet. Dafür wird man aber schwächere Impulse als gleichlaut empfinden, so daß die Zahl der Gleichheitsfälle erhalten bleibt. Auch kann in einer langen Pause durch verschiedene

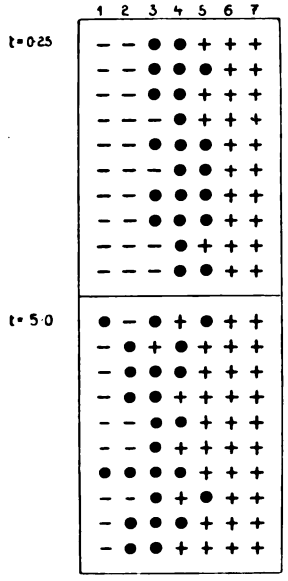


Fig. 7. Meßprotokoll, zeigend, daß mit zunehmender Pause zwischen den zu vergleichenden Tonimpulsen sich die Zahl der Gleichheitsfälle (durch Punkte dargestellt) nicht ändert.

Ablenkungen die Größe der ersten Nervenänderung ganz unregelmäßig beeinflußt werden, so daß eine starke Streuung der Gleichheitsfälle eintritt, ihre Zahl jedoch dieselbe bleibt. Man findet alles dies schön bestätigt in dem in Fig. 7 dargestellten Meßprotokoll. Die Punkte bezeichnen die Gleichheitsfälle, während + und — angibt, daß der zweite Ton stärker bzw. schwächer war. Die Messung bestand darin, daß dem konstanten Tonimpuls ein zweiter nach 0,25 Sek. folgte und ein dritter nach 5,0 Sek., wobei beide Tonimpulse mit dem ersten verglichen wurden. Man sieht deutlich, daß bei dem großen Zeit-

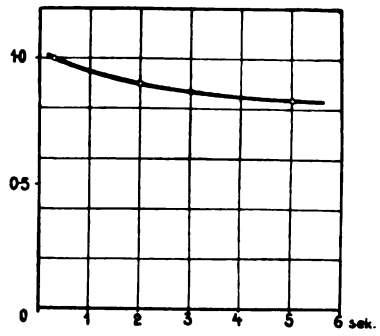


Fig. 8. Einfluß des Zeitabstandes zwischen den beiden zu vergleichenden Tonimpulsen auf die Unterschiedsschwelle.

abstand die Gleichheitsfälle sich nach den kleineren Schallstärken verschoben haben. Ferner ist die Streuung eine bedeutend größere, da offenbar die Ausführung des ersten Vergleiches eine starke Ablenkung für den darauf folgenden zweiten Vergleich darstellt. Trotzdem blieb die Zahl der Gleichheitsfälle erhalten.

Eine derartige Übereinstimmung mit der Theorie zeigt sich jedoch nur bei geübten Beobachtern. Im allgemeinen findet bei Personen, die noch nicht solche Messungen ausgeführt haben, mit zunehmender Zeit eine schwache Verkleinerung der Unterschiedsschwelle statt, wie sie in Fig. 8 zum Ausdruck kommt. Doch nimmt diese Abweichung mit zunehmender Übung rasch ab. Die Ursache dafür ist darin zu suchen, daß eine gewisse Zeit notwendig ist, um aus der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, wie sie ein Tonimpuls darstellt, diejenige herauszusuchen, auf die es beim Lautstärkevergleich ankommt. Die Richtigkeit dieser Auffassung kann man leicht bestätigen, indem man dem Tonimpuls irgendeine Störwirkung überlagert, z. B. dadurch, daß man die Membran des Tonsenders mit einem kleinen Gewicht beschwert. Man hört dann am Anfang und Ende des Impulses einen gedämpft abklingenden Ton mit der Eigenfrequenz der beschwerten Tonsendermembran. Ist die Zeitdauer zwischen den beiden Impulsen groß, so kann man leicht den gedämpften Wellenzug von dem eigentlichen Tonimpuls trennen, so daß das Heraussieben des Störtones keine Änderung der Unterschiedsschwelle bewirkt. Folgen jedoch die beiden Tonimpulse rasch einander, so tritt eine starke Verminderung der Unterschiedsschwelle

1) W. Köhler, Psychol. Forschung, Bd. 4, 1923.

Digitized by Google

ein, indem je nach der Phase, in der sich der Wechselstrom beim Einschalten befindet, der gedämpfte Wellenzug eine andere Amplitude besitzt, wodurch die Zahl der Gleichheitsfälle vermindert wird. Siebt man die Störwirkung mittels des akustischen Siebes heraus, so erhöht sich die Unterschiedsschwelle bedeutend. Die Vorversuche zeigten, daß für alle Beobachter ein Zeitabstand von 1,0 Sek. genügt, indem eine weitere

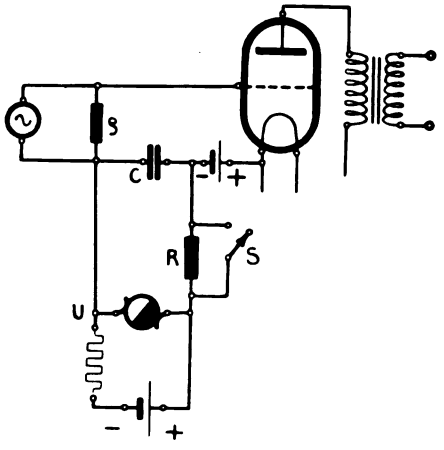


Fig. 9. Schaltung, um langsam ein- und ausschwingende Tonimpulse herzustellen.

Vergrößerung desselben keine Änderung der Unterschiedsschwelle ergibt, während die Größe der Streuung immer mehr zunimmt, was als ein Nachlassen des Gedächtnisses bezeichnet wird.

Gleichzeitig soll bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen werden, daß man neben dem sogenannten absoluten Gehör für Frequenz auch ein solches für die Schallstärke besitzt, indem eine 2—3 mal dargebotene Schallstärke selbst nach mehreren Stunden auf etwa 80 Proz. genau von den meisten Beobachtern wiederum eingestellt werden kann.

Um zu zeigen, daß das allmähliche Ein- und Ausschwingen der Tonimpulse, wie es durch die akustischen Siebe bewirkt wird, keinen Einfluß hat, wurde die Unterschiedsschwelle mit rechteckigen Impulsen und mit solchen allmählich ein- und abklingender Amplituden bestimmt. Um derartige Tonimpulse herzustellen, dient die in Fig. 9 dargestellte Schaltung, bei der die Gittervorspannung der Endverstärkerröhre des Generators stets so hoch negativ ist, daß die an dem Widerstand ϱ abgegriffene Wechselspannung durch die Verstärkerröhre nicht übertragen wird. Wird jedoch der Schalter U auf eine kurze Zeit geöffnet, so lädt sich der Kondensator C über den Widerstand R allmählich auf, die Gitterspannung nimmt damit ab[1]) und die Verstärkerröhre tritt in normale Tätigkeit, um nach Kurzschließen des Schalters U wiederum den Generator auszuschalten. Durch passende Wahl von C und R kann die Geschwindigkeit der Amplitudenänderung in weiten Grenzen geändert werden. Schaltet man den Schalter S kurz, so lädt sich der Kondensator momentan auf, und man erhält scharf einsetzende Tonimpulse. Wiederholte Messungen bei verschiedenen Frequenzen zeigten, daß durch Ein- und Ausschalten von S die Unterschiedsschwelle nicht geändert wird.

Von den Erscheinungen beim Hören mit zwei Ohren sollen erwähnt werden, daß sich die Unterschiedsschwelle nicht ändert, wenn man die beiden zu vergleichenden Tonimpulse nicht dem gleichen Ohr, sondern jeden Impuls einem anderen Ohr zuführt. Es ist allerdings darauf zu achten, daß die Zeitdauer zwischen den beiden Impulsen möglichst groß ist, da es sich zeigt, daß die dem Impulse überlagerten Erscheinungen besser von ihm getrennt werden können, wenn jedes Ohr nur einen Impuls erhält und somit nicht durch den vorhergehenden beeinflußt ist. Beträgt die Zeitdifferenz 5,0 Sek., so stimmten selbst bei ungeübten Personen die Werte auf 2 Proz. genau überein, während bei einer Zeitdifferenz von 0,5 Sek. im Durchschnitt die Unterschiedsschwelle um 17 Proz. kleiner war, wenn die Tonimpulse auf beide Ohren verteilt wurden.

Bestimmt man die Unterschiedsschwelle derart, daß während die beiden zu vergleichenden Tonimpulse im einen Ohr ertönen, auch gleichzeitig dem anderen Ohr zwei einander gleiche

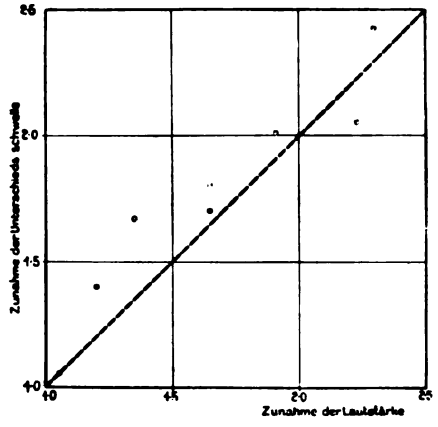


Fig. 10. Die Änderung der Unterschiedsschwelle, wenn dem anderen Ohr gleichzeitig ein Ton gleicher Frequenz zugeführt wird.

Tonimpulse gleicher Frequenz zugeführt werden, so tritt eine Erhöhung der Unterschiedsschwelle ein, indem gleichsam die Lautstärke des Grundtones erhöht wird, so daß die Lautstärkenänderung ebenfalls vergrößert werden muß, damit sie beobachtbar wird. In Fig. 10

1) Anmerkung bei der Korrektur. Die untere Batterie in der Figur ist versehentlich verkehrt gepolt.

Digitized by Google

sind einige Meßpunkte angegeben, die zeigen, um wieviel die Unterschiedsschwelle steigt in Abhängigkeit von der scheinbaren Lautstärkezunahme, die erfolgt, wenn zu dem ursprünglichen Ton gleichzeitig ein Ton im andern Ohr ertönt.

Es ist dabei interessant, festzustellen, daß die Lautstärkeschwankungen stets in das Ohr mit dem stärkeren Ton verlegt werden, auch dann, wenn dieser vollständig konstant bleibt und die Schwankungen in dem Ohr mit der kleineren Schallstärke erfolgen. Ist die Schallstärke in beiden Ohren gleich, so hört man die Schwankungen stets in der Mitte des Schädels. Man muß die Schwankungen von ihrem eben merkbaren Betrag mindestens auf das Zweifache erhöhen, um feststellen zu können, auf welcher Seite sie stattfinden. Doch soll auf diese Fragen hier nicht näher eingegangen werden, da genaue Messungen nur dann erhalten werden können, wenn sie im Zusammenhang mit stereoakustischen Fragen bearbeitet werden.

Zum Schluß sei noch festgestellt, daß die je nach der Lautstärke des Tones verschiedene Spannung der Binnenohrmuskeln auf die Unterschiedsschwelle keinen Einfluß hat. Es ist nämlich von T. Kato[1]) gezeigt worden, daß die Kontraktion der Muskeln stets in beiden Ohren auf einmal erfolgt. Führt man daher dem einen Ohr einen sehr starken Ton hoher Frequenz, etwa 5000 Hz., zu, so werden die Muskeln stark kontrahiert, ohne daß im anderen Ohr die Werte der Unterschiedsschwelle für eine tiefe Frequenz, z. B. 100 Hz., irgendwie geändert werden, was sowohl für die Unwirksamkeit der Muskelkontraktion als auch für die geringe gegenseitige Beeinflussung der Töne bei großem Frequenzunterschied spricht.

Auch ein Druck auf das Trommelfell von 20 cm Wassersäule ist ohne Einfluß, wenn dafür gesorgt wird, daß die Lautstärke des Tones konstant bleibt, da die Unterschiedsschwelle von der Lautstärke abhängig ist.

3. Die Unterschiedsschwelle für Amplitudenänderungen und die Kurven gleicher Lautstärke.

Die endgültigen Messungen der Unterschiedsschwelle wurden so ausgeführt, daß zunächst die Schallstärke des 0,5 Sek. dauernden Tonimpulses auf die Hörschwelle eingestellt wurde, worauf bei 10- bzw. 100 fach erhöhter Schallstärke die Messung erfolgte. Die aus einer großen Zahl von Meßreihen verschiedener Personen gewonnenen Mittelwerte sind in Fig. 11 dargestellt und zeigen, daß die Unterschiedsschwelle in dem ganzen hörbaren Frequenzbereich von 50 Hz. bis 12500 Hz. vollständig von der Frequenz unabhängig ist. Dabei stellt die obere Kurve die Werte für die das 10 fache der Hörschwelle betragende Schallstärke dar, während die untere Kurve für das 100 fache der Hörschwelle gilt.

Für die Gleichartigkeit der Nervenerregung bei den verschiedenen Frequenzen spricht auch

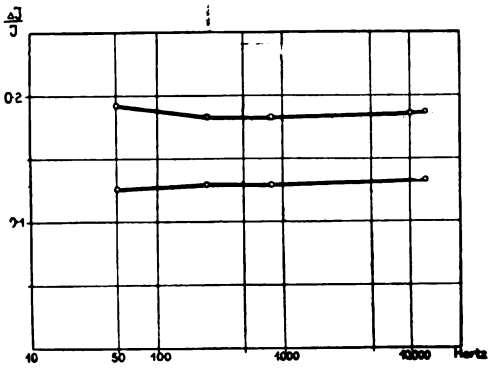


Fig. 11. zeigt, daß die Unterschiedsschwelle von der Frequenz des Tones unabhängig ist.

die Tatsache, daß die Unterschiedsschwelle zwischen zwei Tönen verschiedener Frequenz die gleiche ist, wie bei zwei aufeinander folgenden Tönen gleicher Frequenz. Da in Fig. 1 die gestrichelten Linien, die Kurven gleicher Lautstärke, zeigen, daß zwei Töne verschiedener Frequenz bei gleicher Lautstärke Schallstärken besitzen, die nicht das gleiche Vielfache der Hörschwelle sind, sonst müßten die im logarithmischen Maßstab gezeichneten Kurven parallel verlaufen, so ist die Unterschiedsschwelle auf den Kurven gleicher Lautstärke nicht konstant. Um daher die Unterschiedsschwelle zwischen Tönen verschiedener Frequenz ermitteln zu können, verfährt man so, daß man den Ton veränderlicher Frequenz auf die Lautstärke eines Vergleichstones, bei uns 800 Hz., einstellt und ermittelt, welche Schallstärkenschwankungen des Vergleichstones wahrgenommen werden können. Die erhaltenen relativen Werte der Unterschiedsschwelle sind in Fig. 12 eingetragen und zeigen,

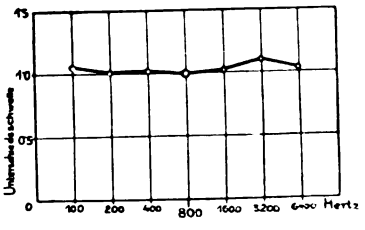


Fig. 12. Unterschiedsschwelle beim Vergleich der Lautstärke zweier Töne verschiedener Frequenz.

1) T. Kato, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. **150**, 569, 1923.

Digitized by Google

daß die Meßgenauigkeit beim Lautstärkevergleich von den zu vergleichenden Tönen unabhängig ist.

Weiter spricht für die Gleichartigkeit der Nervenerregung, daß eine Vervielfachung der Schallstärke bei allen Frequenzen die gleiche Änderung der Unterschiedsschwelle bewirkt, wie dies auch aus Fig. 11 zu ersehen ist.

Es ist nun auffallend, daß während bei kleinen Änderungen der Schallstärke vollkommene Frequenzunabhängigkeit der Lautstärkenänderungen vorhanden ist, dies bei größerer Vervielfachung der Schallstärke nicht mehr zutrifft, indem die Kurven gleicher Lautstärke deutlich zeigen, daß bei tiefen Frequenzen die Lautstärke bei einer Schallstärkenvervielfachung rascher zunimmt als bei höheren Tönen. Dabei sind die Kurven gleicher Lautstärke nicht etwa durch physiologische Nebenerscheinungen bedingt, indem z. B. mit zunehmendem Frequenzunterschied die Charakterverschiedenheit der zu vergleichenden Töne diese Erscheinung vortäuscht, denn es ist die Lautstärkengleichheit zweier Töne eine echte Gleichheit, da zwei Töne, die einem dritten gleich sind, auch untereinander gleich sind. Dies ließ sich mit großer Genauigkeit für die Töne 50, 400 und 5000 Hz. zeigen, die ihrem Charakter nach vollkommen verschieden sind. Die verschiedene Lautstärkenzunahme bei einer Schallstärkenvervielfachung ist in Fig. 13 für die beiden

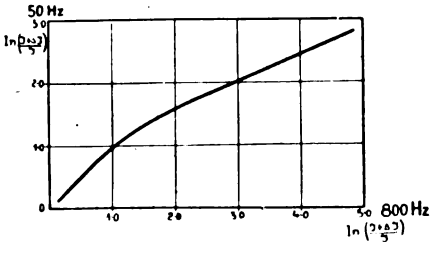


Fig. 13. Die einander gleich erscheinenden Lautstärkezunahmen für die Töne 50 und 800 Hz.

Töne 50 und 800 Hz. dargestellt. Dabei wurde die Messung so ausgeführt, daß zu einer gewissen auf die Abszisse abgetragenen Schallstärkevervielfachung des Normaltones von 800 Hz. diejenige Schallstärkevervielfachung des Tones von 50 Hz. herausgesucht wurde, die die gleiche Lautstärkenänderung ergab. Für nicht zu große Schallstärkenänderung führt man dies so aus, daß beiden auf gleiche Lautstärke eingestellten Tönen mittels eines rotierenden Potentiometers eine periodische, etwa zweimal in der Sek. zu- und abnehmende Schallstärke, mit ΔJ in der Figur bezeichnet, hinzugeschaltet wird, deren Größe durch einen parallelen Widerstand leicht geändert werden kann. Da mit zunehmender Größe der Schallstärkenänderung diese Methode bei den meisten Personen rasch ungenau wird, so ist bei den Schallstärkenänderungen ΔJ, die das 3—4 fache der ursprünglichen Schallstärke J überschreiten, ein direkter Lautstärkevergleich zweier aufeinander folgender Tonimpulse auszuführen. Zu diesem Zweck stellt man den Ton 800 Hz. auf die Ausgangsschallstärke, dem 100 fachen der Hörschwelle ein und ändert den Ton 50 Hz. bis Lautstärkengleichheit eintritt. Vergrößert man nun die Schallstärke des ersten um ein gewisses Vielfaches, so kann leicht die entsprechende Änderung des zweiten eingestellt werden.

Aus Fig. 13 ist deutlich zu ersehen, daß bis etwa zur Schallstärkenverdopplung die beiden Frequenzen sich genau gleich verhalten und somit auch keine Frequenzabhängigkeit auftritt. Erst bei größerer Änderung entsteht die Abweichung. Da im Gebiet der kleinen Lautstärken, von der Hörschwelle bis etwa zu dem 30 fachen Wert, überhaupt keine derartige Abweichung festgestellt werden kann, was man auch daran sieht, daß die unterste Kurve gleicher Lautstärke in Fig. 1 mit der Hörschwelle parallel verläuft, so ist es unwahrscheinlich, daß diese Abweichung von einer Verschiedenheit der Nervenfasern herrührt. Vielmehr tritt sicherlich mit zunehmender Lautstärke eine neue Erscheinung auf.

Diese kann darin bestehen, daß infolge der breiteren Form des Erregungsgebietes der Basilarmembran bei den tieferen Frequenzen durch die gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Nervenfasern eine ähnliche Erscheinung stattfindet wie bei den Lichtreizen, wo von zwei gleich stark beleuchteten Flächen die größere bei grellem Licht heller erscheint wie die kleinere. Da alle Beobachter angeben, daß mit zunehmender Schallstärke eines Tones von 50 Hz., selbst bei vollständiger Oberwellenfreiheit, sich die Klangfarbe deutlich ändert, so ist es wahrscheinlich, daß die nichtlinearen Eigenschaften des Ohres eine Rolle spielen. Denn während bei hohen Frequenzen die Schwingungsamplitude wegen der starken elastischen Kräfte verhältnismäßig klein ist, so erzeugen die gleichen Druckschwankungen auf das Trommelfell bei tiefen Frequenzen größere Verschiebungen, bei denen die nichtlinearen Eigenschaften stark zur Geltung kommen und die Proportionalität der Übertragung der Bewegungsamplitude nicht mehr zutrifft. Leider können diese Fragen erst bei Behandlung der nichtlinearen Eigenschaften des Ohres erledigt werden.

Erhöht man allmählich die Schallstärke eines Tones, so empfindet man schließlich neben dem Ton ein Schwirren im Ohr. Man bezeichnet die Schallstärke, bei der dies eintritt, als Fühlgrenze.

Digitized by Google

Da ein ähnliches Schwirren bei allen Überreizungen der Nerven stattfindet, so könnte man meinen, daß die Fühlgrenze dadurch entsteht, daß bei der übermäßigen Schallzufuhr die Nerven auf der Basilarmembran überreizt werden. Besitzen nun die Nerven für die verschiedenen Frequenzen gleiche Eigenschaften, so müßte die Schallstärkevervielfachung, die notwendig ist, um von der Hörschwelle zur Fühlgrenze zu gelangen, für sämtliche Töne ungefähr gleich sein. Dies trifft jedoch nicht zu, wie die Messungen der Frequenzabhängigkeit der Fühlgrenze durch H. Fletcher[1]) ergeben. Es läßt sich jedoch zeigen, daß zwischen der Fühlgrenze und der Lautstärke eines Tones keine Beziehung besteht.

Beobachtet man nämlich die Ermüdung der Fühlgrenze, indem man feststellt, um wieviel die Schallstärke während einer Minute erhöht werden muß, damit das Schwirren dauernd bestehen bleibt und ebenso die Abnahme der Lautstärke infolge Ermüdung, so zeigt es sich, daß die Lautstärke ganz bedeutend mehr abnimmt wie die Fühlgrenze, die bei den meisten Personen sich kaum mit der Zeit ändert. Bei einer Person trat die interessante Erscheinung auf, daß das Schwirren in einem gewissen Takt auftrat und wiederum verschwand, etwa einmal in der Sekunde. Erhöhte man die Schallstärke weiter, so blieb diese Erscheinung im ganzen Frequenzbereich bestehen, wobei die Schwankungen der Fühlgrenze immer stärker wurden. Trotzdem konnte eine Schwankung der Lautstärke nicht beobachtet werden. Diese Erscheinung legt es nahe, daß die Fühlgrenze eher eine Überreizung der Nerven des Mittelohrapparates darstellt als eine Überreizung der Nerven der Basilarmembran.

Auch spricht dafür, daß man beim Hören mit einem Ohr das Schwirren an eine ganz andere Stelle lokalisiert als den Ton selbst. Auch beim Hören mit beiden Ohren lokalisiert man den Ton in die Mitte des Schädels bei gleicher Lautstärke der beiden Töne, während das Schwirren in beiden Ohren ganz gesondert auftritt. Damit hängt ebenfalls zusammen, daß, wenn man einen Ton bis zur Fühlgrenze erhöht und nun dem anderen Ohr ebenfalls einen starken Schall gleicher Frequenz zuführt, die Lautstärke des Tones bedeutend zunimmt, während ein stärkeres Schwirren nicht beobachtet werden kann. Ebenso wird das Einsetzen der Fühlgrenze nicht beeinflußt, wenn im anderen Ohr selbst ein Ton über der Fühlgrenze ertönt.

Zur Ausführung dieser Versuche dient die Schaltung in Fig. 14. Um das schon früher beschriebene Schwindelgefühl beim plötzlichen Einschalten eines starken Tones zu vermindern, dient der Widerstand R, durch dessen allmähliches Vergrößern der Generator eingeschaltet wird. Bei den verschiedenen Stellungen des Schalters S ertönt der eine oder andere Fernhörer oder beide zusammen. Der Widerstand ϱ gestattet die Schallstärke in einem Fernhörer so einzustellen, daß die Fühlgrenze in beiden Ohren bei der gleichen Stromstärke J erreicht wird, die man als Maß der Veränderung der Fühlgrenze verwenden kann. Als Meßfrequenz ist am angenehmsten ein Ton von 200 Hz., für den die Lautstärke an der Fühlgrenze ganz bedeutend kleiner ist,

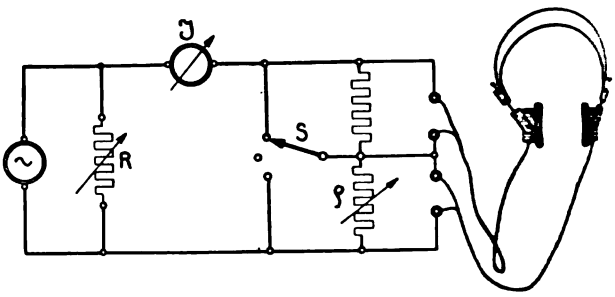


Fig. 14. Schaltung zur Beobachtung der Erscheinungen an der Fühlgrenze.

als z. B. für einen Ton von 800 Hz., dessen Lautstärke an der Fühlgrenze für Versuche bereits ganz unerträglich wird. Dies weist auch gleichzeitig darauf hin, daß die Fühlgrenze keine Kurve gleicher Lautstärke ist.

4. Die Beziehungen zwischen den Unterschiedsschwellen für Amplituden- und Frequenzänderungen.

Nachdem es wohl mehr wie wahrscheinlich ist, daß die Nervenerregung an den verschiedenen Stellen der Basilarmembran eine gleichartige ist, so wollen wir als erste Anwendung ermitteln, wieso die Frequenzabhängigkeit der Unterschiedsschwelle für Frequenzänderungen entsteht. Um letztere zu bestimmen, wurde ähnlich verfahren wie früher, indem zwei aufeinanderfolgende Tonimpulse auf Frequenzgleichheit geprüft wurden. Dazu dient die in Fig. 15 dargestellte Schaltung. Die stufenweise Änderung der Frequenz wird dadurch erzielt, daß dem Kondensator des Schwingungskreises des Röhrengenerators kleine, durch den Mischschalter auswählbare Kondensatoren parallel geschaltet werden. Diese Kondensatoren wurden aus alten Rundfunkdrehkondensatoren hergestellt, derart, daß auf einer gemeinsamen Achse sämtliche drehbare Scheiben der Kondensatoren befestigt waren. Die erste Stufe, siehe Fig. 15, besaß dabei eine drehbare Scheibe, die zweite Stufe zwei usw., immer um eine Scheibe mehr. Dadurch wird bewirkt, daß beim Drehen

1) Zitiert bei E. Meyer, Handb. d. Phys. H. Geiger und K. Scheel, Bd. VIII. S. 502.

Digitized by Google

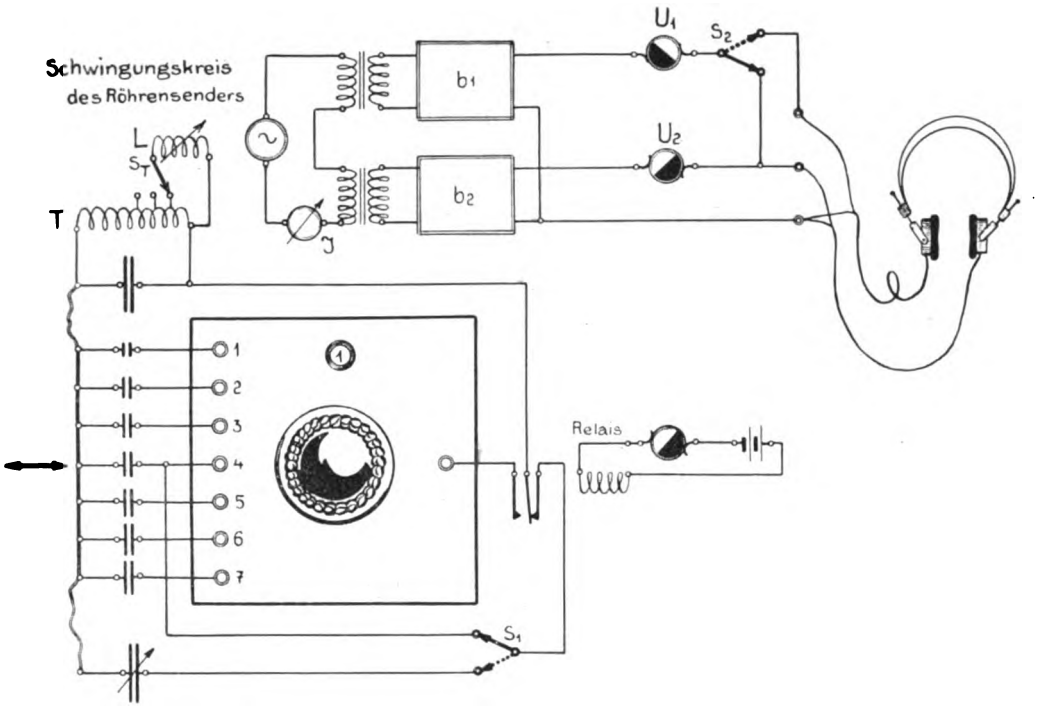


Fig. 15. Schaltung zur Messung der Unterschiedsschwelle für Frequenzänderungen.

der Kondensatorachse sämtliche Kondensatoren sich um das Gleiche vervielfachen, so daß sich die Größe der Frequenzänderung Δn bei allen Stufen sich gleichförmig vergrößert. Um bei dieser Anordnung mit ganz kleinen Kapazitäten auch bei den tiefen Frequenzen auszukommen, wurde so verfahren, daß die Kapazität des Schwingungskreises mittels eines Autotransformators T, herabtransformiert wurde. Dadurch wird der Scheinwiderstand des Kondensators erheblich verkleinert und dies wirkt genau so, als ob die Kapazität in einem entsprechenden Maße vergrößert worden wäre. Durch den Schalter S_T konnte auf diese Weise die Kapazität in groben Stufen geändert werden, wobei die durch das Hinzuschalten der kleinen Kondensatoren bewirkte relative Änderung der Frequenz stets die gleiche blieb. Dies ist deshalb bei der Messung bequem, da die Unterschiedsschwelle, d. h. $\frac{\Delta n}{n}$ sich mit der Frequenz nur wenig ändert, was durch Verstellen der Drehachse des Kondensators ausgeglichen werden kann. Zur genauen Einstellung der Meßfrequenz wurde die Selbstinduktion L des Schwingungskreises durch Verschieben des offenen Eisenkernes geändert. Das Relais, das automatisch betätigt wird, ist so eingestellt, daß während dem ersten Impuls stets die mittlere Stufe eingeschaltet ist, bei dem zweiten Impuls je nach der Stellung des Mischschalters eine der verschiedenen Stufen. Das Ein- und Ausschalten der Töne besorgen die Unterbrecher U_1 und U_2. Der Strommesser J dient dazu, um festzustellen, daß nicht etwa durch falsche Einstellung der Siebketten des Röhrensenders die Frequenzänderung auch eine Amplitudenänderung bewirkt. Will man die Unterschiedsschwelle bestimmen, wenn die Impulse auf beide Ohren verteilt sind, so schaltet man S_2 nach oben. Gleichzeitig kann es vorkommen, daß die gleiche Frequenz im anderen Ohr höher oder tiefer gehört wird, so daß durch den Schalter S_1 die Frequenz der mittleren Stufe geändert werden muß, damit in beiden Ohren die Töne gleich hoch erscheinen, wenn der Mischschalter auf der mittleren Stufe steht.

Da zum Erfassen der Frequenz eines Tones eine gewisse Zeit notwendig ist, so wurde für

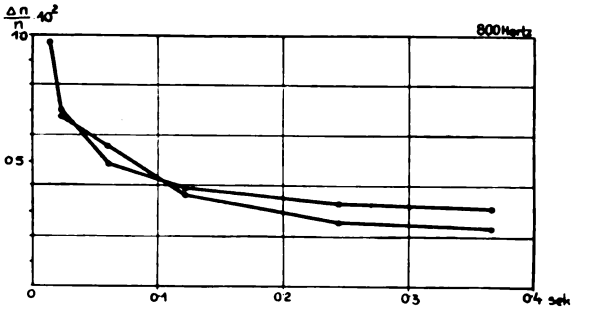


Fig. 16. Die Abhängigkeit der Unterschiedsschwelle für Frequenzänderungen von der Dauer der zu vergleichenden Tonimpulse.

Digitized by Google

die Schallstärke, die das 100 fache der Hörschwelle beträgt und bei den Messungen der Frequenzänderungen verwendet wurde, die Abhängigkeit der Unterschiedsschwelle von der Dauer der Tonimpulse ermittelt. Sie ist für zwei verschiedene Personen und 800 Hz. in Fig. 16 zu sehen. Da bei tieferen Frequenzen sich das Abfallen der Kurven auf eine etwas längere Zeit erstreckt, so wurde als Dauer der Tonimpulse 1,0 Sek. gewählt, wo eine weitere Vergrößerung der Tondauer keine Änderung der Unterschiedsschwelle ergibt. Für die zwischen den Impulsen einzuhaltende Pause gelten die gleichen Betrachtungen wie früher.

Ausgehend von der bereits bei Knudsen erwähnten Tatsache, daß kleine Frequenzänderungen und kleine Amplitudenänderungen leicht

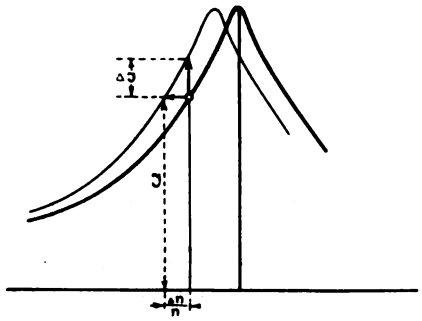


Fig. 17. Zur Beziehung zwischen der Unterschiedsschwelle für Amplituden- und Frequenzänderungen.

vertauscht werden können, erkennt man aus Fig. 17, daß tatsächlich eine kleine Verschiebung der Erregungskurve, wie sie eine Frequenzänderung bewirkt, nur dadurch wahrgenommen werden kann, daß die Änderung der Erregungsstärke an den einzelnen Punkten zum Bewußtsein kommt. Der Unterschied besteht lediglich darin, daß bei einer Amplitudenänderung die Erregung sämtlicher Punkte relativ um gleichviel geändert wird, während bei einer Frequenzänderung die Größe der relativen Änderung an den verschiedenen Stellen verschieden ist und auf beiden Seiten der Erregungskurve ein anderes Vorzeichen hat.

Es bestehen somit zwischen den Unterschiedsschwellen mannigfache Beziehungen, z. B. ändert sich die Unterschiedsschwelle für Frequenzänderung nicht, wenn die beiden Tonimpulse auf beide Ohren verteilt werden. Führt man die Messungen im einen Ohr aus und überlagert dabei dem anderen Ohr einen konstanten Ton gleicher Frequenz, so ändert sie sich mit der scheinbaren Lautstärke des Tones in ganz gleicher Weise, wie es die Fig. 10 für die Amplitudenänderungen darstellt. Auch die prozentuale Änderung beider Unterschiedsschwellen ist gleich, wenn man von der Hörschwelle ausgehend die Schallstärke vergrößert. Da die Basilarmembran eine ausgesprochene Querfaserung besitzt, so breitet sich eine auf ein Gebiet beschränkte Deformation mit der Zeit nicht nach beiden Seiten aus, ähnlich, wie es bei den übrigen Geweben im allgemeinen stattfindet, wie z. B. bei einem auf die Haut gesetzten Gewicht, wo die Breite des Deformationsgebietes selbst nach 30 Sek. noch zunimmt. Es bleibt somit die Form der Erregungskurve auch bei längerer Toneinwirkung erhalten. Da beide Unterschiedsschwellen auf der Wahrnehmbarkeit der Erregungsänderung beruhen und eine Änderung der Erregung infolge mit der Zeit allmählich zunehmender Deformation der Basilarmembran nicht eintritt, so ist zu erwarten, daß beide Unterschiedsschwellen sich mit der Ermüdung in gleicher Weise ändern. Um dies zu prüfen, wurde dem Tone eine Schallstärkenschwankung überlagert und deren Größe so eingestellt, daß beim Einschalten des Tones die Schwankung sofort eben merkbar war. Verkleinerte man die Schwankung zu einem gewissen Betrag, so verging eine in der Tabelle I angegebene Zeit, nach dem Einschalten des Tones, bis die Schwankungen hörbar wurden. Ähnliche Messungen wurden auch mit den Tonhöhenschwankungen ausgeführt, wozu ein mit 4 Umd./Sek. rotierender Drehkondensator diente, dessen Kapazitätsänderungen durch Reihenschalten mit einem kleinen fixen Kondensator eingestellt werden konnten.

Tabelle I.

800 Hz. Schallstärke 10 Dyn/cm².

Die Verkleinerung der Unterschiedsschwelle betrug das	Die Amplitudenschwankungen wurden wahrgenommen nach	Die Frequenzschwankungen wurden wahrgenommen nach
1,00 fache	0 Sekunden	0 Sekunden
1,35 ,,	22 ,,	19 ,,
1,82 ,,	37 ,,	40 ,,
2,72 ,,	61 ,,	66 ,,
3,67 ,,	140 ,,	150 ,,

Um weiter Beziehungen zwischen den Unterschiedsschwellen zu erhalten, ist es notwendig, den ungefähren Verlauf der in Fig. 17 dargestellten Erregungskurve zu kennen, insbesondere ist zu ermitteln, um wieviel sich die Erregungsstärke an einem gewissen Punkt ändert, wenn die Frequenz des Tones geändert wird. Da die Verteilung der Erregung längst der Basilarmembran beim Weiterleiten durch die Nerven infolge der Kontrastwirkung immer mehr zugespitzt wird, so ist es notwendig, die Form dieser Kurve in den höheren Gebieten des Gehirnes zu ermitteln, am besten in der Nähe jener Stelle, wo die Größe der Erregungsänderung unmittelbar zum Bewußt-

Digitized by Google

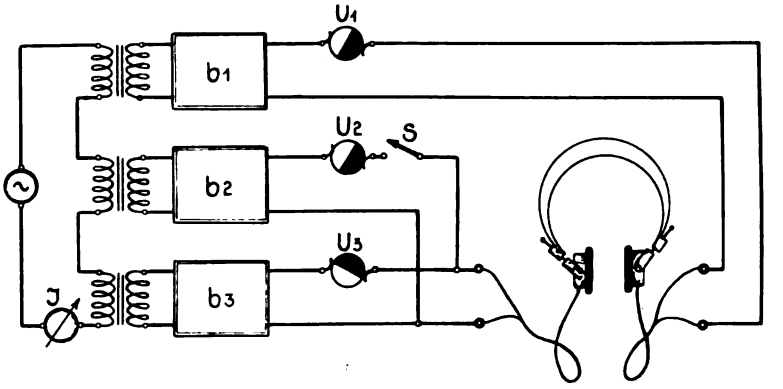


Fig. 18. Anordnung zur Bestimmung der Lautstärkezunahme, die erfolgt, wenn dem zweiten Ohr ein dem ersten Ohr gleicher Ton zugeführt wird.

sein kommt. Bis zu einem gewissen Grade kann man diesen Bedingungen genügen, wenn man die Lautstärkezunahme bestimmt, die man empfindet, wenn zu dem Ton im einen Ohr ein gleich lauter Ton verschiedener Frequenz im anderen Ohr zugeschaltet wird. Es findet nämlich die Vereinigung der Hörnerven in einer höheren Gehirnzone statt, so daß wir ohne allzu großen Fehler voraussetzen können, daß die Kontrastwirkung von der Vereinigungsstelle der beiden Nerven bis zu der Stelle, wo die Lautstärkenänderung zum Bewußtsein kommt, zu vernachlässigen ist und daher die von beiden Ohren kommenden Erregungen an den einzelnen Stellen direkt addiert werden können. Bei gleicher Lautstärke und Frequenz der Töne in beiden Ohren muß dann allerdings keine Lautstärkeverdopplung eintreten, da die Größe der Erregung, die vom einen Ohr in die Nervenbahn des anderen Ohres gelangt, ja nicht ebenso groß sein muß wie die Erregung in dieser Nervenbahn selbst.

Die Anordnung, mit der die Lautstärkezunahme gemessen werden kann, die entsteht, wenn im anderen Ohr ein gleich lauter Ton der gleichen Frequenz zugeführt wird, ist in Fig. 18 dargestellt. Zunächst schaltet man den Schalter S aus und stellt die Eichleitung b_3 so ein, daß die Töne in beiden Fernhörern gleich laut erscheinen. Hierauf stellt man b_2 auf den eben gefundenen Wert von b_3, schließt den Schalter S, so daß nun gleichzeitig beide Fernhörer ertönen und ändert den darauf folgenden Tonimpuls durch b_3 so lange, bis beim gleichzeitigen Ertönen beider Fernhörer der Ton eben so laut erscheint, wie wenn nur der eine Fernhörer eingeschaltet ist. Der Stromzeiger J dient dazu, um zu zeigen, daß durch Schließen der einzelnen Schalter U_1, U_2 und U_3 die Größe des Generatorstromes nicht beeinflußt wird, was durch ein entsprechendes Einstellen der Eichleitungen leicht erreicht werden kann. Die im ganzen Frequenzbereich für eine Schallstärke, die das Hundertfache der Hörschwelle betrug, erhaltenen Lautstärkevervielfachungen, die sich aus den beiden eingestellten Werten von b_3 ergeben, sind in Fig. 19 für verschiedene Personen eingetragen. Der Mittelwert, der etwa eine 1,6 fache Lautstärkeerhöhung angibt, zeigt sich von der Frequenz vollständig unabhängig, was auch erwartet wurde.

Da zu diesen Versuchen mit Filz abgedichtete Fernhörer verwendet wurden, so kann diese Lautstärkezunahme nicht etwa durch ein Hinüberfließen des Schalles von einem Ohr zum andern

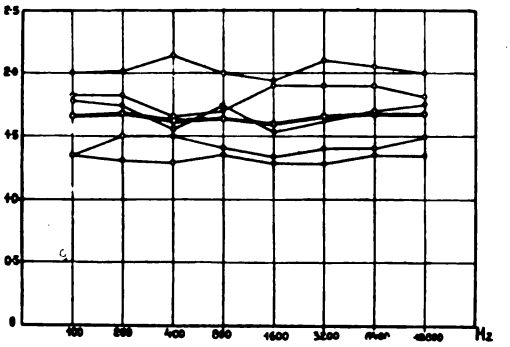


Fig. 19. Lautstärkezunahme beim gleichzeitigen Hören mit zwei Ohren.

vorgetäuscht werden. Jedoch auch die Knochenleitung spielt keine Rolle, denn die Schallzufuhr durch Knochenleitung ist ganz unbedeutend gegenüber derjenigen durch Luftleitung, wie mittels der Schaltung in Fig. 18 leicht gezeigt werden kann. Man schaltet zu diesem Zweck den Schalter S aus und stellt die Eichleitung b_3 so ein, daß die Lautstärke der in beiden Ohren gehörten Töne gleich groß wird. Verlötet man nun die Öffnung des linken Fernhörers, so daß keine Schallübertragung durch Luftleitung stattfinden kann, so muß man die Schallstärke des Fernhörers durch Verändern der Eichleitung b_3 mindestens um das 10^3—10^4 fache vergrößern, bis wiederum Lautstärkegleichheit eintritt. Es ist daher die Knochenleitung um diesen Betrag klei-

Digitized by Google

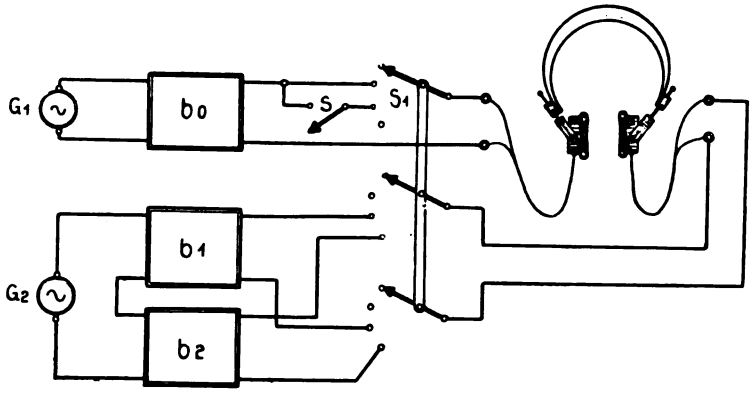


Fig. 20. Anordnung zur Messung der Erregungskurve bei Ermüdung.

ner als die Luftleitung, so daß sie neben ihr meist vernachlässigt werden kann. Es ist zweckmäßig, als Anfangsschallstärke bei diesen Versuchen möglichst kleine Werte zu nehmen, damit bei der starken Stromstärkeerhöhung der Fernhörer nicht überansprucht wird und z. B. durch Anschlagen der Membran an den Magneten etwa niedrigere Werte vorgetäuscht werden. Wie die Messung zeigt, ist dieses Verhältnis zwischen Luft und Knochenleitung im ganzen verwandten Lautstärke- und Frequenzbereich das gleiche und ändert sich bei verschiedenen Fernhörern nur sehr wenig.

Wenn C. Stumpf[1]) und v. Hornbostel[2]) angeben, keine derartige Lautstärkeerhöhung beobachten zu können, so beruht das vielleicht darauf, daß sie mit kleinen Lautstärken arbeiteten, wo die Unterschiedsschwelle so groß wird, daß eine kleine Lautstärkevermehrung nicht mehr mit Sicherheit als solche empfunden wird. Ganz sicher spielt dies für die Feststellung, daß die Hörschwelle sich nicht erhöht, wenn gleichzeitig beiden Ohren ein Ton von der Größe der Hörschwelle zugeführt wird. Denn an der Hörschwelle ist die Unterschiedsschwe le bereits derart groß, daß eine etwa eintretende Lautstärkeverdopplung nicht mehr beobachtet werden kann. Man gelangt hier nur dann zum Ziel, wenn man nach dem Eingrenzverfahren arbeitet, wobei bei genügender Anzahl von Beobachtungen bedeutend kleinere Änderungen als die Unterschiedsschwelle gemessen werden können. Zu diesem Zweck verändert man den im einen Ohr ertönenden Vergleichston so lange durch Verstellen von b_3, bis er eben als größer angegeben wird und dann von größeren Werten beginnend, bis er kleiner erscheint, um dann aus sämtlichen Beobachtungen den Mittelwert zu bilden. Da hierbei nur eine Lautstärkeänderung eintritt, so kommt einem der Unterschied zwischen Lautstärkezunahme und der Zunahme der Tonfülle, wie sie beim Hinzuschalten des Tones im anderen Ohr auftritt, ganz deutlich zum Bewußtsein, so daß uns wohl kaum eine Verwechslung beider Erscheinungen vorgeworfen werden kann, und zwar um so mehr als die meisten Versuchspersonen an den Lautstärkevergleich verschiedenartiger Eindrücke, wie z. B. die eines Knalles und eines Tonimpulses, gewöhnt waren.

Wir können nun mit Hilfe der Schaltung in Fig. 20 zeigen, daß in der Tat die Form der Erregungskurve durch eine Vorermüdung durch einen Dauerton nicht geändert wird, indem wir die Lautstärkezunahme ermitteln, die erfolgt, wenn dem anderen Ohr ein gleich lauter Ton, jedoch verschiedener Frequenz, hinzugeschaltet wird, einmal ohne Vorermüdung und dann mit Vorermüdung. Zunächst stellt man b_1, die von dem Generator mit der veränderlichen Frequenz gespeist wird, so ein, daß die Lautstärke ebenso groß ist wie die des Generators G_1 mit der konstanten Frequenz, wozu bei geöffnetem Schalter S der Schalter S_1 zwischen den beiden mittleren Stufen betätigt wird. Schaltet man nun S kurz, so ertönen in der vorletzten untersten Stufe die beiden Töne auf einmal, deren Lautstärke mit dem in der untersten Stufe des Schalters und durch Verändern von b_2 einstellbarem Tone verglichen wird. Aus den Stellungen von b_1 und b_2 läßt sich die Lautstärkezunahme ermitteln. Um die Lautstärkezunahme bei Vorermüdung festzustellen, läßt man den Schalter zwei Minuten lang auf der zweiten Stufe stehen, stellt dann b_1, bei geöffnetem Schalter S, so ein, daß die Töne in den beiden Fernhörern gleich sind. Hierauf wiederholt man die Ermüdung nach einer angemessenen Pause, bei geschlossenem Schalter S, und vergleicht nach Ablauf von zwei Minuten die Lautstärke auf der 3. und 4. Stufe des Schalters. Die erhaltenen Werte sind in Fig. 21 dargestellt, wobei sich die Kreise auf die Messungen

1) C. Stumpf, Die Sprachlaute, S. 307, 1926.
2) E. M. v. Hornbostel, Psychol. Forschung, Bd. 4, 1923.

Digitized by Google

ohne Vorermüdung beziehen, die Punkte auf diejenigen mit Vorermüdung.

Die Lautstärkezunahme, die erfolgt, wenn dem anderen Ohr ein gleich lauter Ton jedoch verschiedener Frequenz zugeführt wird, wurde für verschiedene Frequenzen n ermittelt, wozu die Schaltung in Fig. 18 dienen kann, bei der diesmal jedoch die Eichleitung b_1 von einem zweiten Generator mit der Frequenz $n + \Delta n$ gespeist wurde. Um möglichst genau zu ermitteln, wie

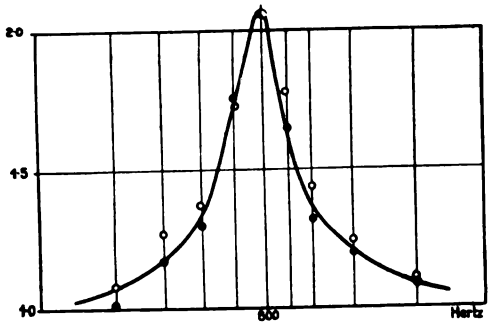


Fig. 21 zeigt, daß die Ermüdung die Erregungskurve nicht beeinflußt.

die Lautstärkezunahme mit größer werdendem Frequenzabstand zwischen beiden Tönen immer kleiner wird, wurde diejenige Versuchsperson verwandt, die wie sich oben zeigte bei gleicher Frequenz beider Töne als größten Wert eine Lautstärkeverdopplung angab. Es ist zweckmäßig, bei den Messungen die Aufmerksamkeit so einzustellen, daß man den dem anderen Ohre zugeführten Ton wechselnder Frequenz als einen Störton auffaßt, der die Lautstärke des Grundtones mit der konstanten Frequenz n zu ändern sucht. Die Meßergebnisse, allerdings nur einer einzigen Versuchsperson, sind in Fig. 22 eingetragen und gelten für Schallstärken, hundertmal so groß, wie die Hörschwelle. Die für 500 Hz.

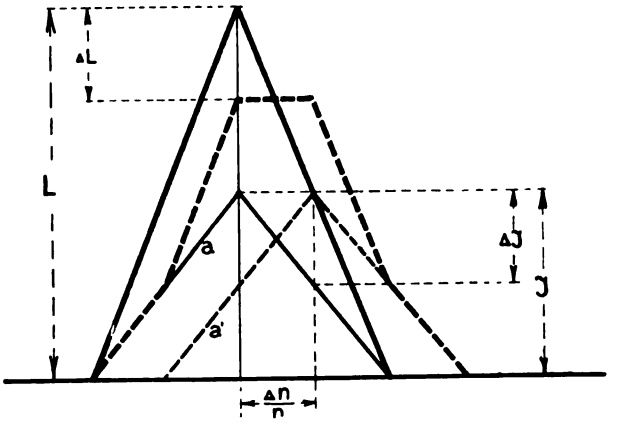


Fig. 23. Berechnung der Erregungskurve aus der Lautstärkezunahme beim Hören mit beiden Ohren.

erhaltenen Werte stimmen mit denen bei anderer Gelegenheit erhaltenen[1]) überein.

Betrachten wir nun Fig. 23, in der a und a′ zwei Erregungskurven schematisch darstellen, so können wir sehen, daß in unserem Falle, wo bei gleicher Frequenz der Töne eine Lautstärkeverdopplung eintritt, die relative Abnahme der Größe der Erregung $\frac{\Delta J}{J}$ an einer Stelle, die um $\frac{\Delta n}{n}$ von

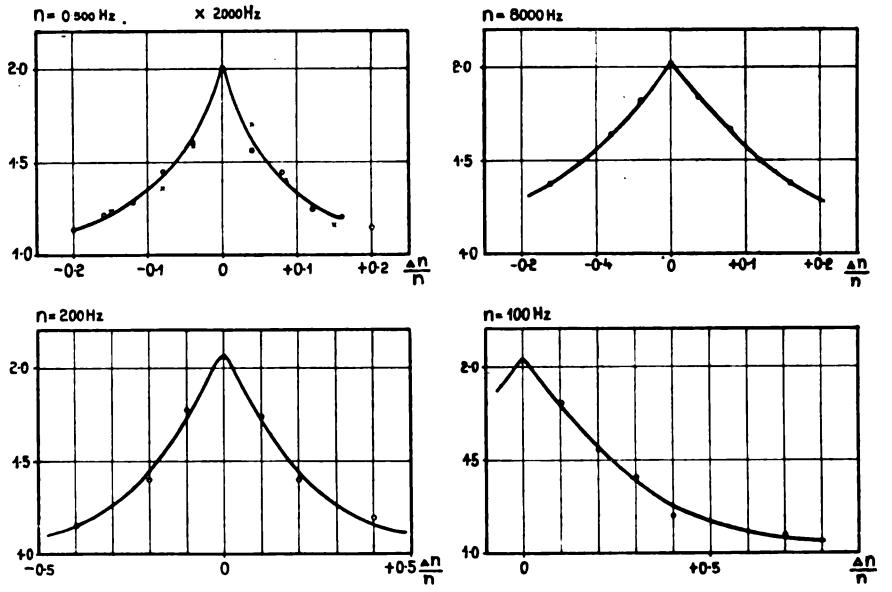


Fig. 22. Zunahme der Lautstärke, wenn dem anderen Ohr ein gleich lauter Ton etwas abweichender Frequenz zugeführt wird.

1) Physik. Zeitschr. 29, 793, 1928, Fig. 13.

Digitized by Google

dem Ort maximaler Erregung entfernt ist, doppelt so groß ist, wie die relative Abnahme der Lautstärke $\frac{\Delta L}{L}$, die wir eben messen konnten. Dabei ist die Lautstärke durch das Maximum der Erregungsgröße gegeben. Betrachten wir nun anderseits die Fig. 17, so sehen wir, daß durch eine Verschiebung der Kurve um $\frac{\Delta n}{n}$, d. h. einer Frequenzänderung des Tones um $n \cdot \Delta n$, sich die Größe der Erregung an den verschiedenen Stellen verschieden stark ändert. Diese Verschiebung der Erregungskurve, d. h. Frequenzänderung wird dann merkbar, wenn an einer Stelle die relative Änderung der Erregung $\frac{\Delta J}{J}$ einen Wert erreicht, der der Unterschiedsschwelle gleichkommt. Da nun die ermittelten Erregungskurven zeigen, daß die bei einer kleinen Verschiebung auftretende relative Änderung $\frac{\Delta J}{J}$ in dem oberen Teil der Kurve nahezu konstant ist und auch einen Maximalwert darstellt, so ist der obere Teil der Erregungskurve für die Beobachtbarkeit der Frequenzänderung maßgebend. Bezeichnen wir die Steilheit der Erregungskurve an irgendeinem Punkte in Fig. 17 mit S, so ergibt sich für die Unterschiedsschwelle für Frequenzänderung USf und der Unterschiedsschwelle für Amplitudenänderung USa die Beziehung

$$S = \frac{\frac{\Delta J}{J}}{\frac{\Delta n}{n}}; \quad \frac{S}{J} = \frac{\frac{\Delta J}{J}}{\frac{\Delta n}{n}} = \frac{USa}{USf},$$

dabei ist $\frac{S}{J}$ die relative Steilheit der Erregungskurve und doppelt so groß wie die relative Steilheit der Lautstärkeänderung in Fig. 22.

Wenden wir z. B. obige Gleichung auf die Messungen von 500 Hz. an, so finden wir, daß die relative Lautstärke sich um $\frac{\Delta L}{L} = \frac{0{,}5}{2{,}0}$ ändert, wenn sich die Frequenz um $\frac{\Delta n}{n} = 0{,}043$ ändert, was aus den in die Fig. 22 links oben einzuzeichnenden Tangenten ermittelt werden kann. Folglich ist die relative Steilheit der Lautstärkekurven $\frac{\frac{\Delta L}{L}}{\frac{\Delta n}{n}} = \frac{0{,}5}{2 \times 0{,}043} = 5{,}8$ und die der Erregungskurve $\frac{S}{J} = 11{,}6$. Anderseits fand z. B. Knudsen für einen Ton von 500 Hz. und einer hundertmal so großen Schallstärke, wie die Hörschwelle für den eben merklichen relativen Energiezuwachs $\frac{\Delta E}{E} = 0{,}10$, d. h. für die relative Amplitudenänderung die Hälfte $\frac{\Delta J}{J} = 0{,}05$. Für die Unterschiedsschwelle für Frequenzänderung ergab sich $\frac{\Delta n}{n} = 0{,}003$. Trotzdem beide Messungen mit Dauertönen ausgeführt wurden und somit wegen der Ermüdung zu kleine Werte geben, fällt dieser Einfluß in ihrem Verhältnisse heraus und es ergibt sich

$$\frac{USa}{USf} = 16{,}7, \text{ gegenüber } \frac{S}{J} = 11{,}6.$$

Wir sehen daraus, daß wenigstens der Größennormung nach sich die eine Unterschiedsschwelle aus der anderen berechnen läßt.

Auch die Frequenzabhängigkeit der Unterschiedsschwelle für Frequenzänderungen ergibt sich, indem wie aus Fig. 22 ersichtlich, die Steilheit der Erregungskurve für einen Ton von 2000 Hz. sich nicht merklich von der für einen Ton von 500 Hz. unterscheidet, während für die übrigen Frequenzen eine kleinere Steilheit und damit ein größerer Wert für die Unterschiedsschwelle für Frequenzänderung sich ergibt, genau wie die Messungen der Unterschiedsschwelle es zeigen. Daß der aus den Unterschiedsschwellen berechnete Wert der Steilheit der Erregungskurve größer ist als der durch die Lautstärkezunahme gemessene, spricht dafür, daß von der Kreuzung der Hörnerven bis zu der Stelle im Gehirn, wo die Lautstärkeänderung zum Bewußtsein kommt, noch eine Nervenstrecke durchlaufen werden muß, wo infolge der Kontrastwirkung eine weitere Zuspitzung der Erregungskurve erfolgt.

Daß die Beobachtbarkeit einer Verschiebung der Erregungskurve von der Stärke des Abfalles der Erregung abhängt, zeigt am besten, als optische Analogie die Fig. 24[1]), wo in dem oberen Bild, das durch Rotation des unteren Bildes entstand, die Verschiebung der einen Hälfte des Bildes nur an dem schmalen Lichtstreifen beobachtbar ist. So selbstverständlich dies erscheinen möchte, so ist es doch notwendig, darauf hinzuweisen, denn es ist somit die eben merkbare räumliche Verschiebung der Erregungskurve auf der Basilarmembran von der Steilheit der Erregungskurve abhängig und somit für jede Frequenz eine andere. Wir können somit nicht annehmen, daß jeder eben merkbaren Frequenzänderung eine gleiche Verschiebung auf der Basilarmembran entspricht, wie es R. L. Wegel

1) Auf Tafel XVI.

Digitized by Google

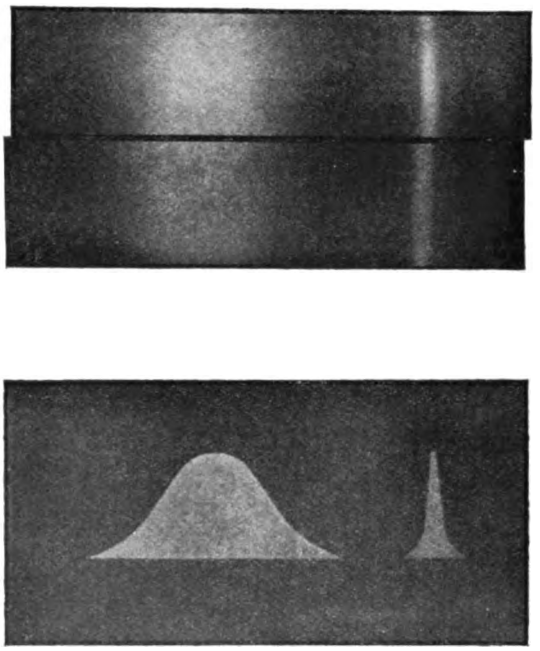


Fig. 24. Die Verschiebung eines Erregungsgebietes ist um so deutlicher wahrnehmbar, je stärker die Größe der Erregung am Rande des Erregungsgebietes abfällt.

Digitized by Google

Digitized by Google

und C. E. Lane[1]) bei der Berechnung der jeder Frequenz entsprechenden Stelle maximaler Erregung auf der Basilarmembran vorausgesetzt haben. Da wir nur die Änderung der Erregungsstärke in Abhängigkeit von der Frequenz ermitteln können, so können wir die wirkliche Steilheit der räumlichen Erregungsverteilung im Nervensystem, auf die es hier ankommt, nicht angeben und somit vorläufig noch keine genaue Berechnung ausführen. Sehen wir jedoch von dieser Korrektion ab, so können wir folgendes feststellen. Wäre die für jede Frequenz entsprechende Stelle maximaler Erregung für die verschiedenen Frequenzen des Hörbereiches gleichmäßig längs der Basilarmembran verteilt, so würde die eben beobachtbare Verschiebung der Erregungskurve für sämtliche Frequenzen wenigstens der Größenordnung nach die gleiche Frequenzdifferenz Δn ergeben. Nun ist jedoch bei der Unterschiedsschwelle für Frequenzänderungen nicht Δn konstant, sondern der Größennormung nach $\frac{\Delta n}{n}$, d. h. die gleiche Verschiebung erzeugt mit zunehmender Frequenz eine proportional größer werdende Frequenzänderung, so daß daher die Erregungsstellen der höheren Frequenzen ganz nahe aneinander gedrängt sind, während die der tieferen Frequenzen sich auf eine größere Länge der Basilarmembran verteilen.

Die Zweckmäßigkeit dieser merkwürdigen Verteilung der Frequenzen längs der Basilarmembran können wir verstehen, wenn wir auf unseren Fall den in der vergleichenden Anatomie gebräuchlichen Satz anwenden, daß sich im Laufe der Zeit jedes Organ so entwickelt, daß es seine Aufgabe am besten erfüllen kann. Es ist somit wahrscheinlich, daß die an einer Stelle der Basilarmembran für eine gewisse Frequenz sich im Laufe der Zeit ausgebildeten günstigsten Bewegungs- und Erregungsverhältnisse auch für die anderen Teile der Membran gleich sein werden, d. h., daß an den verschiedenen Stellen der Basilarmembran die Bewegungen einander ähnlich sind. Nun hängt die Bewegungsform der Membran ab von der Frequenz n, von der Dichte ϱ, dem Reibungskoeffizienten η, der früher[2]) eingeführten Elastizität ε der Membran und von der Änderung der Spannung der Membran pro Längeneinheit, die wir am besten durch die Änderung der Frequenz der Erregungsstellen pro Längeneinheit $\frac{\Delta n}{\Delta l}$ kennzeichnen. Sollen nun die Bewegungen der Basilarmembran an ihren verschiedenen Stellen ähnlich sein, so müssen die beiden dimensionslosen Produkte, die sich aus den fünf Variablen bilden lassen, konstant sein, d. h.

$$\left(\frac{\Delta n}{\Delta l}\right)^2 \cdot \frac{\mu}{n^3 \cdot \varrho} = \text{konst}; \quad n^2 \varrho \varepsilon = \text{konst}.$$

Die erste Beziehung läßt sich auch schreiben:

$$\frac{\Delta n}{\Delta l} = n \cdot \sqrt{n} \cdot \sqrt{\text{konst} \cdot \frac{\varrho}{\eta}} = n\sqrt{n}\ \text{Konst}.$$

Wie man sieht, nimmt die Änderung der Frequenz pro Längeneinheit mit zunehmender Frequenz zu. Da wir die mittlere Dichte ϱ und den mittleren Reibungskoeffizienten η längs der Membran als konstant betrachten dürfen, so können wir die ideale Verteilung der Frequenzen längs der Basilarmembran durch Integration obiger Gleichung bestimmen. Rechnen wir die Länge der Basilarmembran vom Steigbügel aus, so ergibt sich für $l = o$ die oberste Hörgrenze $n = 15000$ und für die größte Länge der Basilarmembran $l = 31{,}0$ mm, die tiefste als Ton wahrnehmbare Frequenz $n = 16$. Die berechneten Zwischenwerte sind in der Tabelle II dargestellt. Genau wird diese Berechnung allerdings

Tabelle II.

Frequenz in Hertz . . .	15 000	10 000	1 000	100	16
Entferng. von dem Steigbügel in mm	0,0	0,247	3,01	11,8	31,0

nicht sein, da außer den angenommenen Variabeln sicher noch andere eine Rolle spielen. Doch zeigt die Betrachtung, daß diese vorerst unverständliche Verteilung der Frequenz gerade vom anatomischen Standpunkt als zweckmäßig bezeichnet werden muß.

Da gelegentlich noch angezweifelt wird, daß die maximale Erregungsstelle und damit die Tonhöhe eines Tones durch die mechanischen Eigenschaften der Basilarmembran bestimmt wird, so soll gezeigt werden, daß durch Änderung der elastischen Eigenschaften der Basilarmembran tatsächlich eine Tonhöhenänderung erzielt werden kann. Drückt man nämlich die beiderseits der Luftröhre befindlichen Venen des Halses mit dem Zeigefinger und dem Daumen zu, indem man die Handfläche der rechten Hand nach außen kehrt und unterhalb des Kinns gegen den Hals drückt, so tritt eine Stauung des Blutes im Kopfe ein, wodurch die einzelnen Kapillaren gespannt werden und daher die elastischen Kräfte aller Gewebe sich erhöhen. Auch in einem großen Teil der Basilarmembran, der als schwingungs-

1) R. L. Wegel und C. E. Lane, Electrical Communication, Vol. 3, 49, 1924, Phys. Rev. **23**, Nr. 2, 1924.

2) G. v. Békésy, Physik. Zeitschr. **29**, 794, 1928.

Digitized by Google

fähig bezeichnet werden muß, befinden sich Blutgefäße, die durch ihr Anschwellen die Elastizität der Membran erhöhen, wodurch die Erregungsstellen nach den breiteren Stellen der Basilarmembran wandern, was einer Tonvertiefung gleich kommt. Läßt man anderseits auf das Trommelfell einen Druck wirken, so wird der Steigbügel in die Schnecke hineingedrückt, die Kapillaren werden zusammenschrumpfen, ihre Steifheit läßt nach und es tritt eine Erhöhung der Frequenz ein. Beide Erscheinungen beobachtet man z. B. mit der in Fig. 15 dargestellten Schaltung bei nach unten gestelltem Schalter S_2. Zunächst stellt man den Mischschalter so ein, daß die beiden aufeinanderfolgenden Tonimpulse gleich hoch erscheinen. Führt man dann die Beobachtung so aus, daß man nach dem Ertönen des ersten Impulses in der etwa zwei Sekunden lang dauernden Pause zwischen beiden Tonimpulsen die Halsvenen zudrückt, so beobachtet man deutlich ein Tieferwerden des zweiten Tonimpulses. Bedient man sich eines Fernhörers, der den Luftdruck im Gehörorgan zu erhöhen erlaubt[1]), so ist, wenn man in der Pause zwischen beiden Impulsen mittels eines Gummiballes den Luftdruck auf 10 cm Wassersäule erhöht, eine deutliche Erhöhung der Frequenz festzustellen. Führt man die Blutdruckänderung und die Druckerhöhung auf das Trommelfell auf einmal aus, so können sich bei richtiger Größe beide Wirkungen aufheben. Alle diese Frequenzänderungen, die etwa 2 Proz. betragen und deren Größe dadurch ermittelt wird, daß man den Mischschalter auf einen Wert einstellt, bei dem bei Ausführung der Druckänderungen keine Frequenzänderung zu beobachten ist, wurden von mehreren unbewußten Beobachtern der Größe und Richtung nach gleichartig angegeben. Als Schallstärke wählt man zweckmäßig das Hundertfache der Hörschwelle, damit die etwa entstehenden Oberwellen bei der Druckerhöhung im Gehörgang von dem Grundton leicht getrennt werden können und somit keine Frequenzerhöhung vortäuschen.

Gleichzeitig mit der Tonhöhenänderung tritt auch eine Änderung der Lautstärke ein, auf die bereits G. Kerekes[2]) hingewiesen hat, indem er zeigte, daß beim Zudrücken der Halsvenen die Lautstärke eines durch Knochenleitung zugeführten Schalles abnimmt. Das Gleiche ist auch für die Luftleitung zu zeigen, denn man muß in der Schaltung von Fig. 15 durch Ändern der Dämpfung der Eichleitung b_2 die Schallstärke des zweiten Tonimpulses meist auf das 1,6 fache vergrößern, damit beim Zudrücken der Venen in der Pause zwischen den beiden Tonimpulsen der zweite Impuls dem ersten gleich laut erscheint.

Die Abnahme der Lautstärke bei einer Blutdruckerhöhung erfolgt dadurch, daß bei der Stauung des Blutes in den Gefäßen sich die Kapillaren erweitern, wodurch die Flüssigkeit in der Schnecke den Steigbügel und das runde Fenster nach außen treiben. Dadurch werden die Fasern des Steigbügels und des Trommelfelles gespannt, so daß die Schwingungsfähigkeit abnimmt. Daß diese Vorstellung zutrifft, zeigt sich darin, daß die Lautstärkeabnahme vollständig kompensiert werden kann, wenn gleichzeitig im Gehörgang eine Druckerhöhung von etwa 10 cm Wassersäule erfolgt, wodurch sich die beiden Kräfte auf dem Steigbügel aufheben. Auch läßt sich zeigen, daß, wenn das Trommelfell dauernd unter Druck gehalten wird, so daß der Steigbügel nach innen gedrückt ist, ein Zudrücken der Halsvenen nun keine Lautstärkeabnahme, sondern eine Erhöhung der Lautstärke bewirkt, indem die durch den Luftdruck bewirkte Spannung aufgehoben wird. Am zweckmäßigsten führt man diese Beobachtungen bei tiefen Frequenzen, etwa 300 Hz., aus, da die elastischen Kräfte bei den hohen Schwingungszahlen bereits so groß sind, daß ihre weitere Erhöhung keinen so großen Einfluß hat wie bei den tiefen Frequenzen, wo die Basilarmembran und damit der Steigbügel sehr viel leichter beweglich sind.

5. Theorie der Schwebungen.

Als eine weitere Anwendung der Beobachtung, daß die Hörnerven längs der Basilarmembran gleichartig gebaut sind, wollen wir die Frequenzabhängigkeiten der Schwebungserscheinungen ermitteln. Da wegen der großen Dämpfung der Bewegung der Basilarmembran sich bei einer Toneinwirkung die Erregung auf ein breites Gebiet erstreckt, so müssen wir annehmen, daß bei zwei schwebenden Tönen wegen der kleinen Frequenzdifferenz sich die Erregungsgebiete beider Töne zum größten Teil überdecken. Setzen wir daher die Schwingungen der beiden Töne mit den Amplituden A_1 und A_2 und den Frequenzen n_1 und n_1 zusammen, so zeigt eine einfache Rechnung, daß wir die schwebenden Töne auffassen können als einen einzigen Ton, der seine Amplitude mit der Schwingungsfrequenz $\nu = n_1 - n_2$ ändert, gleichzeitig aber auch seine Frequenz im Takte der Schwebungen um den Betrag $\Delta n = \nu \frac{2 A_1 A_2}{A_1^2 - A_2^2}$ hin und her schwankt. Nur dann, wenn die Amplitude der beiden schwebenden Töne gleich groß ist $A_1 = A_2$, ist mit der Amplitudenschwankung keine Frequenz-

1) Physik. Zeitschr. **30**, 119, 1929, Fig. 7.

2) G. Kerekes, Zeitschr. f. Hals-, Nasen- u. Ohrenheilkunde **18**, 458, 1927.

Digitized by Google

schwankung verbunden, indem dann der Ton die konstante Frequenz $\frac{n_1 + n_2}{2}$ besitzt. Da die Vorstellung eines Tones mit veränderlicher Frequenz etwas unübersichtlich ist, so können wir uns die Schwebungen zwischen Tönen mit ungleicher Amplitude $A_1 > A_2$ so vorstellen, daß wir den Ton mit der größeren Amplitude A_1 in

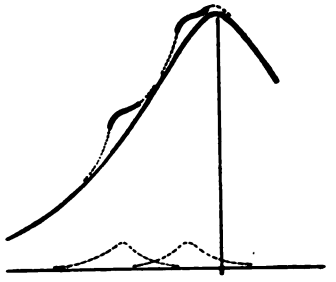


Fig. 25. Die Rolle der Kontrastwirkung bei den Schwebungen.

zwei Töne gleicher Frequenz zerlegen, wovon der eine die gleiche Amplitude besitzt wie der Ton mit der kleineren Amplitude A_2, welche letztere zusammen einen schwebenden Ton mit der konstanten Frequenz $\frac{n_1 + n_2}{2}$ ergeben, wobei nun diese veränderlichen Druckwirkungen des schwebenden Tones dem konstanten Druck überlagert sind, der von dem übrig gebliebenen Teil $A_1 - A_2$ des Tones mit der größeren Amplitude herrührt.

Damit nun die Schwebungen wahrnehmbar werden, muß der veränderliche Druck einen gewissen Betrag erreichen. In Fig. 25 sind schematisch auf der Abszisse, die den veränderlichen Druckamplituden entsprechenden Erregungen für verschiedene Schwebungsfrequenzen durch die gestrichelten Linien eingezeichnet, während die stark ausgezogene Kurve den Verlauf der durch den konstanten Druck bedingten Erregung angibt. Damit nun die Deformation der Erregungskurve durch die hinzukommende veränderliche Erregung wahrgenommen wird, kommt es nicht so sehr darauf an, daß die Größe der Erregungsschwankungen einen gewissen Wert gegenüber der Größe der Dauererregung besitzt, sondern infolge der Kontrastwirkung besonders darauf, daß die Deformation eine gewisse Krümmung besitzt, wie es die stark ausgezogenen Kurvenstücke andeuten. Von dieser Krümmung hängt die Zuspitzung und damit die Trennbarkeit der Schwankungen von der konstanten Erregung ab. Denn es ist klar, daß eine geringfügige Deformation durch Kontrastwirkung eine größere Änderung der Erregung bewirken kann als die Größe der Erregung, die die Deformation bewirkte.

Man ersieht hieraus, daß zwischen den Amplitudenänderungen eines Tones, die dadurch entstehen, daß man mittels eines rotierenden Potentiometers langsam die Amplituden auf und ab schwanken läßt, und den Amplitudenänderungen, die durch Überlagerung eines zweiten Tones als Schwebungen entstehen, ein Unterschied besteht. Denn während bei ersterem die Amplitudenschwankungen dann beobachtbar werden, wenn sie die Größe der Unterschiedsschwelle erreicht haben, die für sämtliche Frequenzen den gleichen Wert hat, hängt bei den Schwebungen die relative Stärke des überlagerten Tones, die notwendig ist, damit die Schwebungen beobachtbar werden, von den Krümmungsverhältnissen der Erregungskurve ab und ist daher für sämtliche Töne verschieden. Die Stärke der Krümmung der Erregungskurve ist von ihrer Steilheit abhängig, die der Unterschiedsschwelle für Frequenzänderung umgekehrt proportional ist, wie wir oben festgestellt haben. Es wird somit die relative Stärke des zweiten Tones, der beobachtbare Schwebungen erzeugt, um so größer sein müssen, je geringer die Steilheit der Erregungskurve bzg. je größer die Unterschiedsschwelle für Frequenzänderung ist. Es wird uns somit verständlich, wieso bei den Messungen von R. R. Rieß, der die Hörschwelle der Schwebungen bestimmte, die Amplitudenänderung unter gleichen relativen Verhältnissen bei tiefen Frequenzen bedeutend größer ist wie bei hohen Frequenzen, während man nach der Konstanz der Unterschiedsschwelle eine Frequenzunabhängigkeit erwartet hätte. Es ist eben nicht zu vergessen, daß die Schwebungen nicht nur aus einer Amplitudenänderung bestehen, sondern auch aus einer Frequenzänderung des Tones, die ebenfalls in Betracht zu ziehen ist. Daß zwischen den kleinsten beobachtbaren Amplitudenschwankungen bei Schwebungen und der Unterschiedsschwelle für Frequenzänderung eine Proportionalität besteht, zeigt die Fig. 26, in der die Messungen von Knudsen für die Unterschiedsschwelle der Frequenzänderung mit denen von Rieß[1]) für die Schwebungen logarithmisch aufgetragen sind. Wir dürfen daher annehmen, daß die Bestimmung der eben merkbaren Amplitudenschwankungen bei Schwebungen die Frequenzabhängigkeit der Unterschiedsschwelle für Frequenzänderungen ergeben und nicht die der Amplitudenänderung.

1) Phys. Rev. **31**, 872, 1928, Fig. 5. Kurve für das Hundertfache der Hörschwelle. Die Angaben wurden dabei mittels der Formel

$$\frac{\Delta J}{J} = -1 + \sqrt{1 + \frac{\Delta E}{E}}$$

umgerechnet, in der ΔJ die gesamte Amplitudenschwankung darstellt und J den minimalen Wert der Amplitude.

Digitized by Google

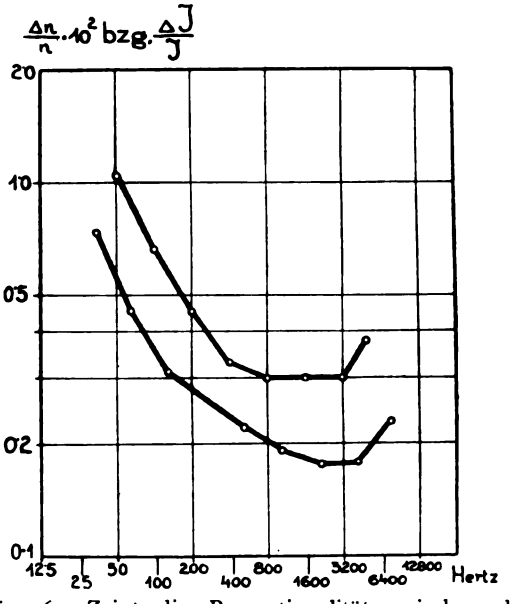


Fig. 26. Zeigt die Proportionalität zwischen der Unterschiedsschwelle für Frequenzänderungen und der eben merkbaren Amplitudenänderung bei Schwebungen.

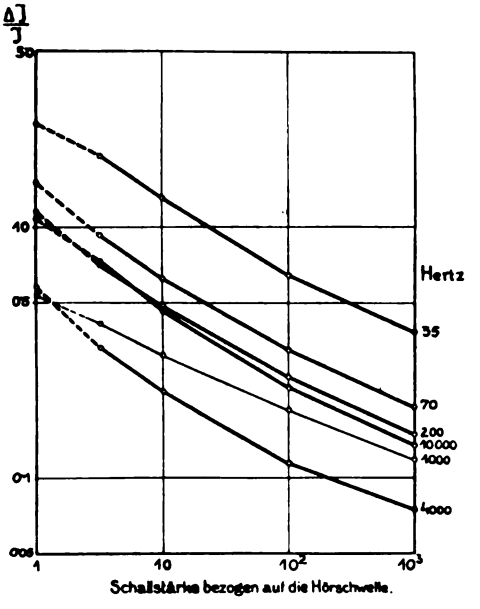


Fig. 27. Nachweis, daß für sämtliche Frequenzen sich die Unterschiedsschwelle gleichartig mit der Schallstärke ändert.

Im übrigen zeigen die Messungen von Rieß sehr schön, daß die Gleichartigkeit der Nervenerregung für sämtliche Frequenzen in der Tat vorhanden ist. Denn trägt man im logarithmischen Maßstab die Abhängigkeit der relativen Amplitudenänderung $\frac{\Delta J}{J}$ von der Größe der Schallstärke, bezogen auf die Hörschwelle, für verschiedene Frequenzen auf, wie dies in Fig. 27 geschehen ist, so sieht man den gleichartigen Abfall für sämtliche Frequenzen sehr deutlich. Nur für 1000 Hz. tritt eine Abweichung ein. Da jedoch in den amerikanischen Fernsprechlaboratorien 1000 Hz. als Normalton verwendet wird, genau so wie bei uns 800 Hz., so ist anzunehmen, daß infolge der vielen Messungen mit dieser Frequenz dauernde Ermüdungserscheinungen zurückgeblieben sind, die besonders für die kleinen Lautstärken, wie wir bereits in Fig. 1 und in Fig. 3 gesehen haben, eine Überempfindlichkeit der Nerven ergeben. Wenigstens war die gleiche Abweichung für kleine Lautstärken für 800 Hz. bei uns ebenfalls zu beobachten.

Erhöhen wir die Differenz zwischen beiden Frequenzen, so daß die Schwebungszahl zunimmt, so beobachtet man, daß die Größe der Lautstärkeänderungen rasch abnimmt. Man erklärte dies meist damit, daß die Erregungsstellen immer mehr auseinanderrücken, sich somit immer weniger überlagern, womit die Größe der Schwankungen abnimmt. Wegen der fast aperiodischen Bewegung der Basilarmembran ist jedoch dies nicht gut möglich. Ferner zeigt die Fig. 25, daß eine Verschiebung der Erregungskurven an den Krümmungsverhältnissen wenig ändert, wie es die ausgezogenen Kurvenstücke deutlich zeigen. In der Tat beruht diese Abnahme der Größe der Lautstärkenschwankungen mit zunehmender Schwebungsfrequenz auf einer ganz anderen Ersheinung.

Betrachten wir nämlich in Fig. 28 zwei aneinander grenzende Nervenzellen in der Basilarmembran, die einem Druckgefälle ausgesetzt sind, so wird die Zellflüssigkeit von der Zelle mit dem stärkeren Überdruck in die andere Zelle durch die Zellwand hinüber getrieben werden. Da die Zellwand halbdurchlässig ist, so werden

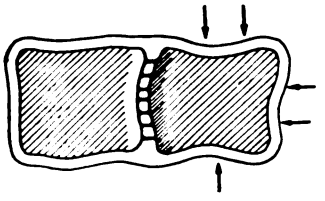


Fig. 28. Die Entstehung der Konzentrationsänderung an der halbdurchlässigen Zellwand bei einem Druckgefälle längs zweier benachbarter Zellen.

die in der Zellflüssigkeit gelösten Stoffe nicht durch die Zellwand hindurch gelangen können, so daß vor der Wand eine Konzentrationserhöhung des gelösten Stoffes eintritt, während auf der anderen Seite der Zellwand sich dagegen reines Lösungsmittel befindet. Durch diese Konzentrationserhöhung in der einen Zelle entsteht ein osmotischer Druck, der mit den elastischen Kräften der Zellwand zusammen schließlich den Überdruck ausgleicht.

Digitized by Google

Die Konzentrationsdifferenz beiderseits der halbdurchlässigen Zellwand wird nun als maßgebend für die Größe der Erregung angesehen. Daraus ist bereits zu sehen, daß nur rasche Druckänderungen eine Nervenerregung ergeben, da dann die durch das Hindurchströmen des Lösungsmittels entstehende Konzentrationsänderung durch die sofort einsetzende Diffusion nicht Zeit hat, sich auszugleichen. Dauern die Druckänderungen nur eine kurze Zeit, so können wir mit guter Annäherung annehmen, daß die Menge des durch die Zellwand hindurch strömenden Lösungsmittels, wegen der sehr großen Reibung in den Poren der Zellwand nach dem Poiseuilleschen Gesetz proportional ist der Druckdifferenz und der Zeit, während dem sie anhält.

Wir kommen auf diese Weise zu den gleichen Verhältnissen, wie sie W. Nernst[1]) für die elektrische Reizung der Nerven angenommen hat, indem auch hier die an die Zellwand hin bzg. von ihr wegtransportierten Stoffe proportional sind der Stromstärke und der Zeit. Wir brauchen daher in den von Nernst abgeleiteten Formeln für die Größe der Nervenerregung bei der Einwirkung verschiedener Stromstärken und Stromstöße nur die Stromstärke durch den Druck zu ersetzen und außerdem für die pro Zeiteinheit von der Stromstärkeeinheit an der Zellwand ausgeschiedenen Stoffmenge eine andere Konstante einzuführen, um die Formeln ohne weiteres auf die Druckänderungen anwenden zu können. Da die entsprechenden Gleichungen, die den Ablauf der Konzentrationsänderungen mit der Zeit angeben, linear sind, so können wir bei den Schwebungen einen Dauerdruck annehmen, dem eine sinusförmige Druckschwankung überlagert ist, wobei für beide Druckarten die Gleichungen gesondert gelten.

Für sinusförmige Druckschwankungen ergibt sich nun, daß die Größe der Konzentrationsänderung an der Zellwand und damit die Größe der Erregung der Wurzel aus der Frequenz der Druckschwankungen umgekehrt proportional ist. Bezeichnen wir die Frequenz der Schwebungen mit ν, so ist damit die Größe der eben merkbaren Amplitudenänderung ΔJ gegeben durch die Gleichung

$$\Delta J = \frac{\text{Konst.}}{\sqrt{\nu}}.$$

Die Gültigkeit dieser Formel erstreckt sich nur auf einen gewissen Frequenzbereich, indem bei sehr langsamen Schwebungen die bekannten Einschleichvorgänge der Nerven auftreten und außerdem unsere Annahme, daß die durch die Zellwand hindurchgedrückte Flüssigkeitsmenge proportional der Druckänderung und der Zeit ist, nicht mehr zutrifft, da bei lang andauernden Änderungen die Gleichgewichtslage erreicht wird, wo kein Strömen der Flüssigkeit mehr erfolgt und damit die Proportionalität mit der Zeit aufhört. Anderseits kann die Größe der Amplitudenänderung nicht größer sein als die Amplitude des Tones, dem die Schwebungen überlagert wurden, so daß hier die Formel auch eine Grenze der Überprüfbarkeit findet.

Um die Richtigkeit dieser Betrachtungen zu zeigen, dient die Schaltung in Fig. 29. Die

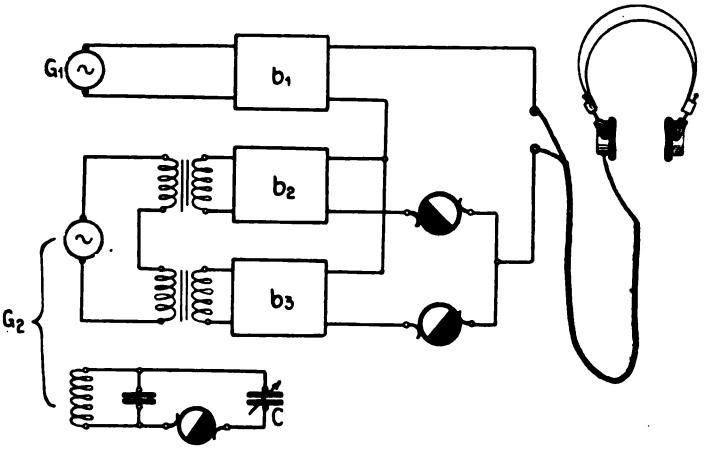


Fig. 29. Schaltung zur Messung der Hörbarkeit von Schwebungen verschiedener Schwebungsfrequenz.

Frequenz des Generators G_2 wird hier so eingestellt, daß mit dem Generator G_1 etwa vier Schwebungen pro Sekunde entstehen, die sich am deutlichsten beobachten lassen. Hierauf wird, nachdem durch die Eichleitung b_1 die Schallstärke auf das Hundertfache der Hörschwelle eingestellt wurde, die Eichleitung b_2 so eingestellt, daß die Schwebungen während dem durch den automatischen Schalter eingeschalteten Tonimpuls, gerade wahrnehmbar sind. Bei dem zweiten Tonimpuls erhöht sich die Frequenz des Generators G_2 und damit die Schwebungszahl auf einen Wert, der durch den Kondensator C eingestellt werden kann. Es muß daher die Amplitudenänderung erhöht werden, indem man mit der Eichleitung b_3 die Schallstärke des überlagerten Tones gegenüber dem früheren, durch die Eichleitung b_2 gegebenen Wert erhöht. Die Vervielfachung, die notwendig war, damit mit zunehmender Schwebungsfrequenz die Schwebungen noch hörbar blieben, ist in Fig. 30 dargestellt. Man erkennt, daß die stark ausgezogene Linie, die nach der Formel berechnet wurde, mit den Messungen sehr gut übereinstimmt bis herab zu der niedrigen Schwebungsfrequenz von

1) W. Nernst, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **112**, 275, 1908. Nernst und Riesenfeld, Ann. d. Phys. **8**, 600, 1902.

Digitized by Google

$\nu = 4$. Auch Vorversuche von Rieß[1]), die dazu dienten, die günstigste Schwebungsfrequenz für die Messungen zu bestimmen, bestätigen die Richtigkeit der Formel, indem in der Tabelle III die letzte Spalte merklich konstant bleibt, während in der zweiten Spalte die relative Amplitude des überlagerten Tones angegeben ist, die nötig war, um die Schwebungen zu hören.

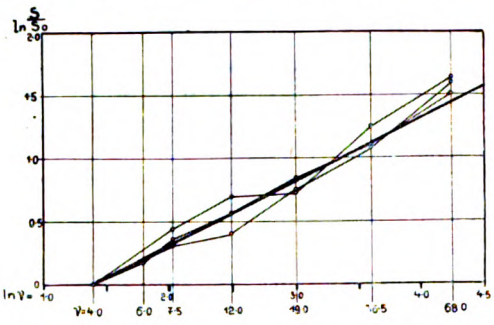


Fig. 30. Berechnete und gemessene Hörschwellen der Schwebungen in Abhängigkeit von der Schwebungszahl.

Tabelle III.

ν	$\frac{A_2}{A_1}$	$\frac{A_2}{A_1}\Big/\sqrt{\nu}\cdot 10^2$
4,0	0,056	2,8
9,0	0,0825	2,75
17,0	0,117	2,84
35,0	0,149	2,52

Schaltet man zwei gleich laut erscheinende Töne zusammen, so treten, wenn beide dem gleichen Ohr zugeführt werden, Schwebungen auf. Ist die Schwebungsfrequenz klein, so kann man deutlich verfolgen, wie die Lautstärke bis auf das Doppelte ansteigt, um dann fast Null zu werden. Wird dagegen die Schwebungsfrequenz größer, so kann die Konzentrationsänderung an der Zellwand den raschen Druckschwankungen nicht mehr folgen, und sie erreicht daher innerhalb der kurzen Zeit der Schwebung nicht mehr die doppelte Größe. Vergleicht man daher den aus zwei Tönen gleicher Amplitude bestehenden Schwebungston mit einem Ton konstanter Amplitude derart, daß man die Aufmerksamkeit immer auf die maximalen Lautstärken des schwebenden Tones einstellt und diese maximalen Lautstärken mit der Lautstärke des Tones konstanter Amplitude vergleicht, so wird mit zunehmender Schwebungsfrequenz die Lautstärkeerhöhung immer kleiner, bis überhaupt keine mehr festzustellen ist. Es ist dann die Lautstärke der beiden schwebenden Töne zusammen ebenso groß wie die eines einzigen Tones. Da es sich zeigte, daß bis zu $\nu = 4$ die Lautstärkeverdopplung noch vorhanden ist und erst von hier ab die Größe der Schwankungen gemäß den obigen Betrachtungen mit der Wurzel aus der Schwebungsfrequenz abnimmt, so ergibt sich für die maximale Lautstärke die Formel

$$L = \left[1 + \sqrt{\frac{4{,}0}{\nu}}\right] L_0 .$$

In Fig. 31, einer bereits früher mitgeteilten Abbildung[2]), die Messungen der Lautstärkezunahme beim Zusammenschalten zweier gleich lauter Töne im selben Ohr darstellend, ist durch die

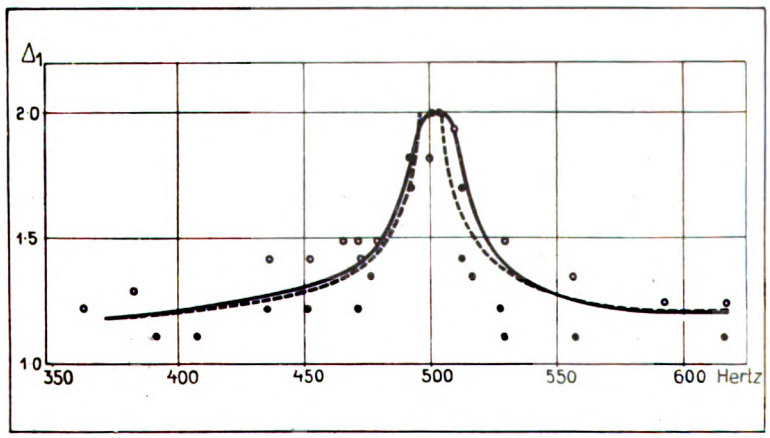


Fig. 31. Lautstärkezunahme beim Zusammenschalten zweier gleich lauter Töne infolge Schwebungen.

1) R. R. Rieß, a. a. O. Fig. 2. Die Werte wurden aus der oberen Kurve berechnet nach der Formel

$$\frac{A_2}{A_1} = 1 + \frac{2}{\frac{\Delta E}{E}}\left[1 - \sqrt{1 + \frac{\Delta E}{E}}\right].$$

2) Physik. Zeitschr. **29**, 801, 1928, Fig. 11.

Digitized by Google

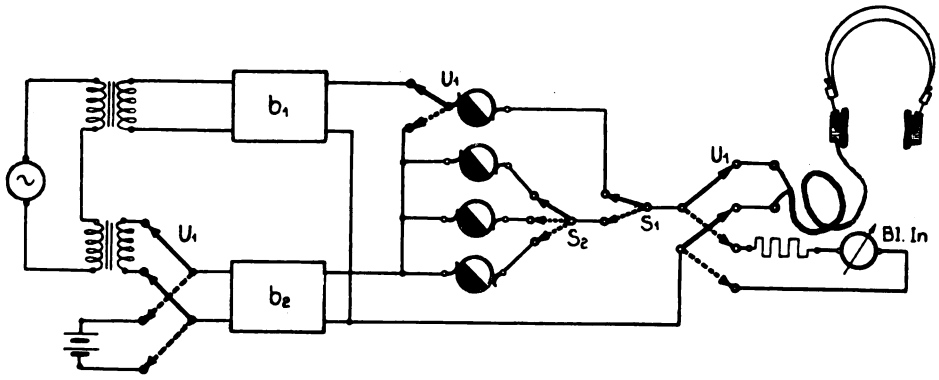


Fig. 32. Schaltung zur Messung der Beziehung zwischen Lautstärke und Tondauer.

gestrichelte Kurve der berechnete Wert der Lautstärkezunahmen eingetragen. Die Übereinstimmung muß wegen der Schwierigkeit der Messungen als sehr gut bezeichnet werden. Ähnliche Messungen, die bei 200 Hz. und bei 2000 Hz. ausgeführt wurden, zeigten, daß die Lautstärkeabnahme nicht etwa von der prozentualen Änderung der Frequenz abhängt, sondern lediglich von der Frequenzdifferenz zwischen beiden schwebenden Tönen.

Die Erscheinung, daß mit zunehmender Frequenz die Druckschwankungen eine immer kleinere Erregung der Nerven bewirken, spricht sehr dafür, daß bei der Erregung der Nerven der Basilarmembran, die in der periodischen Durchbiegung der Membran und in dem konstanten Druck des Flüssigkeitswirbels besteht, der größere Teil der Nervenerregung jedenfalls dem konstanten Druck zuzuschreiben ist, was wesentlich dazu beiträgt, daß die Erregungseigenschaften der Nerven für sämtliche Frequenzen gleichartig sind.

Aus den Formeln von Nernst ist weiter zu ersehen, daß beim Einschalten eines konstanten Stromes i während der Zeit t an der Zellwand die Konzentrationsänderung entsteht

$$C_0 - C = \text{konst} \cdot i\sqrt{t} .$$

Daher ändert sich die Lautstärke eines Tonimpulses in Abhängigkeit von der Dauer des Impulses gemäß der Formel

$$L = \text{konst} \cdot \sqrt{t} .$$

Um diese Beziehung zu prüfen, dient die Schaltung in Fig. 32. Verwendet wurde ein Ton von 800 Hz., hundertmal stärker als die Hörschwelle. Die Beobachtungen geschehen derart, daß bei nach oben geschalteten Schaltern U_1, die sämtlich miteinander automatisch gekoppelt sind, der Schalter S_1 ebenfalls nach oben geschaltet wird, wobei dann durch den obersten, in diesem Falle dauernd rotierenden Unterbrecher, im Fernhörer Tonimpulse von 0,1 Sekunden Dauer entstehen, deren Schallstärke durch die Eichleitung b_1 eingestellt werden. Mit der Lautstärke dieses Tonimpulses wird nun die Lautstärke der kürzeren Tonimpulse verglichen, indem man den Schalter S_1 nach unten stellt und b_2 auf Lautstärkegleichheit einstellt. Der Schalter S_2 erlaubt rotierende Unterbrecher auszuwählen, deren Tonimpulsdauer auf verschiedene Werte eingestellt wurde. Um die Zeitdauer der Tonimpulse, die bei den kurzen Zeiten durch unsaubere Kontaktgabe leicht beeinflußt werden können, zu messen, schaltet man die Schalter U_1 nach unten, wodurch an die Eichleitung b_2 eine konstante Gleichspannung angelegt wird. Betätigt man nun die rotierenden Unterbrecher so, daß beim Niederdrücken eines Knopfes jedesmal nur ein Impuls erfolgt, so entsteht bei jedem Einschalten ein Stromstoß, der an dem ballistischen Zeigerinstrument abgelesen werden kann, das mit einem entsprechenden Vorschaltwiderstand der Charakteristik der Eichleitung angepaßt ist. Um nun die relative Dauer der einzelnen Tonimpulse zu bestimmen, stellt man die Eichleitung b_2 für jeden Unterbrecher so ein, daß stets der gleiche Ausschlag des Instrumentes erfolgt. Es gibt dann die Differenz der Einstellungen auf der Eichleitung direkt den natürlichen Logarithmus der Zeitverhältnisse an. Die Verwendung einer Eichleitung als Nebenschluß für ein ballistisches Instrument ist stets zu empfehlen, wenn genügend Energie vorhanden ist, um die Eichleitung auf einen solchen hohen Wert einzustellen, daß der Scheinwiderstand der Stromquelle keinen Einfluß mehr auf die Dämpfung des Instrumentes hat. Verwendet man zu den Messungen einen gewöhnlichen Fernhörer, so ist seine Dämpfung künstlich zu erhöhen, da sonst bei den kurzen Tonimpulsen Abweichungen entstehen. Die Schallstärkeerhöhung, die notwendig war, um bei kürzer werdender Tondauer die Lautstärkegleichheit mit dem Vergleichston von 0,1 Sekun-

Digitized by Google

den zu erhalten, sind in Fig. 33 eingetragen, gleichzeitig mit den nach der Formel berechneten Werten.

Da jedoch bei kurzen Zeiten der Tonimpuls in einem dumpfen Knall übergeht, so gilt hier das gleiche wie bei den tiefen Tönen, nämlich, daß eine Schallstärkevervielfachung des Knalles eine größere Lautstärkeänderung bewirkt wie die des Tonimpulses von 800 Hz. Bis zu dem Hundertfachen der Hörschwelle ist diese Abweichung

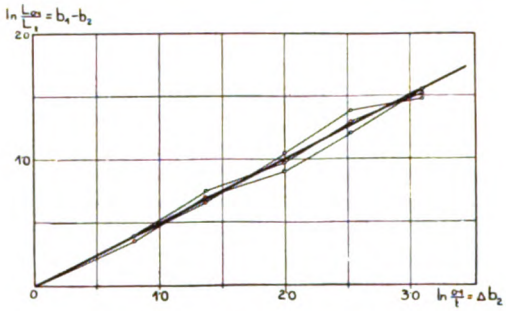


Fig. 33. Beziehung zwischen Lautstärke und Dauer eines Tonimpulses.

nicht zu beobachten. Für eine größere Lautstärke ist in Tabelle IV angegeben, um wieviel die Schallstärke eines Tonimpulses von 0,01 Sek. vergrößert werden muß, damit bei einer gegebenen Vervielfachung der Schallstärke des Tonimpulses von 0,1 Sek. die Lautstärkegleichheit erhalten bleibt.

Tabelle IV.

Vervielfachg. d. Schallstärke d. Tonimpulses. .	1	10	100	1000
Vervielfachung d. Knallstärke	1	7,6	61	550

Diese Verhältnisse bringen es mit sich, daß bei größeren Schallstärken als das Hundertfache der Hörschwelle bei abnehmender Dauer der Tonimpulse der Knallcharakter immer mehr zur Geltung kommt und daher die Lautstärke nicht so rasch abnimmt, wie es der Formel entspricht, da der Übergang des Tones in den Knall gleichsam als eine Lautstärkezunahme gilt. Dies bestätigen frühere Messungen[1]) für die Zunahme der Lautstärke eines Tones von 10 Dyn/cm² mit der Tondauer.

Zusammenfassung.

Nachdem dargestellt wurde, daß die Untersuchung der Unterschiedsschwelle für Amplitudenänderungen geeignet ist, die für die Hörtheorie wichtige Frage zu entscheiden, ob die Nervenfasern längs der Basilarmembran gleichartig reagieren, wurden die Störungen der Unterschiedsschwellenmessungen erwähnt. Um zunächst den Einfluß der Ermüdungserscheinungen auf die Unterschiedsschwelle zu vermeiden, ist es zweckmäßig, die Unterschiedsschwelle aus dem Vergleich zweier aufeinander folgender Tonimpulse zu bestimmen. Der Einfluß der Länge der Impulsdauer, der Geschwindigkeit des Intensitätsanstieges beim Einschalten des Impulses, der Spannung der Gehörmuskel und des Zeitabstandes zwischen den beiden zu vergleichenden Tonimpulsen wurde untersucht. Bei letzteren bestätigte sich die Köhlersche Theorie des Sukzessivvergleiches, indem die geringfügigen Abweichungen erklärt werden konnten. Die Unterschiedsschwelle beim Hören mit beiden Ohren und die Lokalisation der Lautstärkeänderungen wurde ebenfalls untersucht. Auch die Unterschiedsschwelle zwischen zwei Tönen verschiedener Frequenz wurde ermittelt.

Da die endgültigen Messungen der Unterschiedsschwelle sich als Frequenz unabhängig zeigten und somit eine Gleichartigkeit der Nervenreizung längs der ganzen Basilarmembran anzunehmen ist, so wurden Gründe angegeben, die eine Frequenzabhängigkeit der Kurven gleicher Lautstärke bewirken können. Von der Fühlgrenze wurde gezeigt, daß sie keine Kurve gleicher Lautstärke ist und ihre Entstehung wahrscheinlich dem Mittelohr verdankt, so daß ihre Frequenzabhängigkeit mit der Annahme der Gleichartigkeit der Nerven nicht in Widerspruch steht.

Nach Angabe eines Meßverfahrens zur Bestimmung der Unterschiedsschwelle für Frequenzänderungen werden die Beziehungen zwischen dieser und der Unterschiedsschwelle für Amplitudenänderungen erörtert, wobei es auch gelang, die eine aus der anderen angenähert zu berechnen. Dazu mußte die Steilheit der Erregungskurve bestimmt werden, wozu die Lautstärkezunahme diente, die erfolgt, wenn dem anderen Ohr ein gleichlauter Ton jedoch verschiedener Frequenz zugeführt wird.

Weiter wird gezeigt, daß die aus der Frequenzabhängigkeit der Unterschiedsschwelle für Frequenzänderungen sich ergebende unverständliche starke Zusammendrängung der Erregungsstellen auf der Basilarmembran für die hohen Frequenzen sich aus anatomischen Gründen als zweckmäßig erweist, was aus Dimensionsbetrachtungen abgeleitet werden kann. Daß die Schwingungsstellen der Basilarmembran durch ihre elastischen Eigenschaften beeinflußt werden können, zeigten Versuche, bei denen durch Erhöhung des Blutdruckes und der damit verbundenen Erhöhung

1) Physik. Zeitschr. **30**, 118, 1929, Fig. 6.

Digitized by Google

der Spannung der Blutgefäße der Membran Tonhöhenänderungen erzielt werden konnten. Auch ein Druck auf das Trommelfell erzielt eine Tonhöhenänderung, die ebenfalls erklärt werden kann.

Bei jeder Druckänderung in der Schnecke werden die an dem Steigbügel befestigten Fasern gespannt, wodurch seine Beweglichkeit abnimmt. Die damit verbundenen Lautstärkeänderungen waren ebenfalls meßbar.

Von den Schwebungen wurde nachgewiesen, daß ihre Frequenzabhängigkeit mit derjenigen der Unterschiedsschwelle für Frequenzänderung identisch ist. Die Abnahme der Lautstärkeänderung bei Schwebungen mit zunehmender Schwebungszahl wurde untersucht und mit Hilfe der von Nernst für die elektrische Reizung der Nerven entwickelten Theorie Formeln angegeben, die sich mit sehr großer Genauigkeit bestätigten. Zuletzt wurde noch die Lautstärkezunahme eines Tones in Abhängigkeit von der Tondauer theoretisch und experimentell ermittelt.

(Eingegangen 2. August 1929.)

Eine Methode zur Untersuchung des Reaktionsverlaufes bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen[1]).

Von Hermann Senftleben u. Ottilie Riechemeier.

Mit Tafel XVII.

Die bisher vorliegenden Arbeiten über die Bildung von Molekülen aus atomaren Gasen beschränken sich größtenteils auf qualitative Angaben und beweisen, daß es schwierig ist, quantitative Aussagen über die Wiedervereinigung zu machen, die von den zufällig gegebenen äußeren Einflüssen unabhängig sind (Material- und Oberflächenbeschaffenheit des Meßgefäßes, Reinheit des Gases und anderes). Bei den Untersuchungen, über die wir hier berichten, ist es gelungen, solche Störungen weitgehend zu vermeiden und eine Methode auszuarbeiten, welche quantitativ die Bildungsgeschwindigkeit molekularen Wasserstoffs aus den Atomen zu untersuchen gestattet.

Meßmethode.

Um die Vereinigung der Atome messend verfolgen zu können, wurde eine von Senftleben[1]) angegebene Methode verwandt, welche den Dissoziationsgrad des untersuchten Gases durch die Messung seines Wärmeleitvermögens zu ermitteln gestattet. Dieses ist bei nicht zu geringem Gasdruck auf Grund der kinetischen Gastheorie bestimmt durch die mittlere Geschwindigkeit, die Zahl der Freiheitsgrade und den Radius der Teilchen, die den Wärmetransport übernehmen; daher wird eine Änderung eines dieser Bestimmungsstücke eine Änderung des Wärmeleitvermögens bewirken. Bei der Dissoziation der Moleküle in Atome werden Teilchen von kleinerem Radius geschaffen; dem entspricht eine Erhöhung des Wärmeleitvermögens. Die Erniedrigung der Anzahl der Freiheitsgrade und die Erhöhung der mittleren Geschwindigkeit, welche bei der Dissoziation eintreten, heben sich annähernd auf. Das Molekül-Atom-Gemisch muß also eine größere Wärmeleitfähigkeit zeigen als das molekulare Gas.

Zur Messung des Wärmeleitvermögens wurde die von Schleiermacher angegebene Methode[2]) benutzt. In einem Meßgefäß wird ein elektrisch geheizter Draht ausgespannt, während die Wände auf einer niedrigeren Temperatur gehalten werden. Der infolgedessen von dem Draht zu den Wänden übergehende Wärmestrom wird durch eine Veränderung des Wärmeleitvermögens des Gases ebenfalls verändert und ruft dadurch eine Abkühlung resp. Erwärmung des Drahtes hervor; diese macht sich im Widerstand desselben bemerkbar, so daß also Widerstandsänderungen des geheizten Drahtes ein Kriterium für Änderungen der Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Gases sind.

Die Messung des Drahtwiderstandes geschieht mit einer Wheatstoneschen Brückenanordnung, bei der der Meßstrom gleichzeitig als Heizstrom dient. Die Widerstandsverhältnisse werden so gewählt, daß das Brückengalvanometer stromlos ist, solange der Wasserstoff nicht dissoziiert ist. Dissoziation[3]) bewirkt eine Erhöhung des Wärmeleitvermögens, dadurch eine Erniedrigung des Drahtwiderstandes und einen Ausschlag des Galvanometers. Dieser Ausschlag wird als Maß für den Dissoziationszustand des Gases[4]) benutzt.

Die zur Messung verwandten Drähte hatten bei unsern Versuchen einen Durchmesser von 0,05 mm. Die von ihnen abgeleitete Wärmemenge war so groß, daß die Gefäßwände merklich

1) Vorgetragen auf der Gauversammlung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Leipzig am 20. Januar 1929.

1) H. Senftleben, Zeitschr. f. Phys. **32**, 922, 1925.

2) A. Schleiermacher, Wied. Ann. **34**, 623, 1888.

3) Betr. der Methode zur Erzeugung der Atome s. Anm. 1, S. 746.

4) Die Berechtigung hierzu und der quantitative Zusammenhang wird in einer späteren Mitteilung dargelegt werden.

Digitized by Google

erwärmt wurden und eine gewöhnliche Luftkühlung nicht ausreichte. Deshalb wurde das ganze Meßgefäß in eine große Wanne mit Wasser gesetzt. Der Meßdraht bestand aus Platin, bei späteren Versuchen aus Tantal.

Die Erzeugung des atomaren Wasserstoffs[1]) geschah durch Bestrahlung eines Gemisches von Wasserstoff und Quecksilberdampf[2]) mit der Quecksilber-Resonanzlinie 2537 ÅE. Das einfallende Licht regt die Quecksilbermoleküle an, und diese übertragen ihre Energie durch Stöße 2. Art an die Wasserstoffmoleküle, die infolge der Energiezufuhr dissoziieren[3]). Bei dauernder Bestrahlung stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Atomen und Molekülen ein, das sich von dem Augenblick an, in dem die Bestrahlung aufhört, zugunsten der Moleküle verschiebt, bis alle Atome wieder verschwunden sind.

Störender Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit von Draht und Gefäßwänden und seine Deutung.

Die ersten Versuche wurden an Wasserstoff ausgeführt, der elektrolytisch entwickelt und über heißen Palladiumasbest und Phosphorpentoxyd in das Reaktionsgefäß gelassen war. Vorher war dieses bis zu einem Druck, der kleiner als 10^{-6} mm Hg war, evakuiert worden. Sämtliche Messungen wurden bei Wasserstoffdrucken zwischen 10 und 20 mm ausgeführt. Die Messungen ergaben zunächst den erwarteten Effekt. Bei der Bestrahlung traten Ausschläge auf, denen eine Widerstandsverkleinerung des Drahtes entsprach. Beim Abblenden der Lampe gingen die Ausschläge zurück, wie die obigen Überlegungen erwarten lassen. Es zeigte sich jedoch, daß diese Versuche nicht oft wiederholt werden konnten. Die Ausschläge wurden kleiner und schlugen nach einiger Zeit sogar in die entgegengesetzte Richtung (in „Gegeneffekte") um. Wurde dem Wasserstoff eine Spur Luft zugesetzt, so kamen die alten Erscheinungen wieder. Die Effekte wurden besonders groß, wenn der Draht vorher in Luft oder reinem Sauerstoff erhitzt war. Diese Beobachtungen decken sich vollkommen mit früher erzielten Ergebnissen[1]). Da eine reine Metalloberfläche[2]) meist eine katalytische Wirkung auf freie Wasserstoffatome ausübt, so daß dieselben an ihr sich schnell vereinigen, ist es notwendig, daß der Draht mit einer „vergiftenden"[3]) Sauerstoffschicht bedeckt ist, die die Wiedervereinigung der Atome verhindert. Verschwindet diese Schicht, so werden die durch Stöße 2. Art geschaffenen Atome sich am Draht wiedervereinigen, sich nicht anreichern und daher keine merkbare Vergrößerung der Wärmeleitfähigkeit hervorrufen; die am Draht frei werdende Dissoziationsenergie wird sogar den Draht erwärmen und seinen Widerstand vergrößern. Beim Abblenden der Bestrahlung hört auch dieser Effekt auf, das Galvanometer kehrt in seine frühere Lage zurück. Eine Vergiftung des Drahtes ist also Vorbedingung dafür, daß überhaupt eine Anreicherung von Atomen stattfinden kann. Jeder nicht vorbehandelte Draht wird zunächst mit einer gewissen Gasschicht bedeckt sein, und bei den ersten Versuchen ist daher ein positives Ergebnis zu erwarten. Daß die Effekte nach kurzer Zeit kleiner werden und umschlagen, läßt sich durch ein allmähliches Verschwinden der Sauerstoffschicht erklären. Durch Erwärmen in Luft oder Sauerstoff bedeckt sich der Draht von neuem mit einer ähnlichen Schicht, und die gesuchten Effekte treten wieder auf[4]).

Dennoch genügt es nicht, die erwähnten Vorbedingungen zu schaffen, um quantitative Ergebnisse zu erhalten. Entsprach auch der qualitative Verlauf den Erwartungen, so stellte sich doch häufig das Instrument nach dem Abklingen des Effektes nicht in seine alte Ruhelage ein. Es wurden Abweichungen nach beiden Richtungen beobachtet. Um die Reaktion der Wiedervereinigung quantitativ verfolgen zu können, mußte noch größere Sauberkeit erstrebt werden. Der Wasserstoff wurde von jetzt ab stets in der oben beschriebenen Weise entwickelt und gereinigt, wurde durch ein in flüssige Luft tauchendes Ausfriergefäß geleitet und diffundierte durch ein Palladiumröhrchen in das Meßgefäß. Um etwaige Verunreinigungen durch das Queck-

1) Eine Erzeugung durch elektrische Entladungen in einer Wasserstoffatmosphäre (Literatur s. z. B. in dem Bericht von K. F. Bonhoeffer, Ergebn. d. exakt. Naturw. VI, Springer 1927) kam für uns nicht in Frage, weil dabei äußerst heftige Reaktionen eintreten und eine Bildung von Ionen nicht zu vermeiden ist.

2) Um dies zu erzielen, enthielt das aus Quarz bestehende Meßgefäß stets eine kleine Menge Quecksilber, so daß der Wasserstoff immer mit Quecksilberdampf gesättigt war.

3) G. Cario und J. Franck, Zeitschr. f. Phys. **11**, 161, 1922.

1) H. Senftleben, Zeitschr. f. Phys. **33**, 871, 1925.

2) R. W. Wood, Phil. Mag. **42**, 729, 1921; **44**, 538, 1922. K. F. Bonhoeffer a. a. O.

3) Unter „Vergiftung" soll im folgenden stets die Tatsache verstanden werden, daß an der betreffenden Oberfläche keine Vereinigung von Atomen stattfindet, unter Umständen besitzt auch eine ganz reine Oberfläche diese Eigenschaft.

4) Ganz analoge Beobachtungen hat Bonhoeffer (Zeitschr. f. phys. Chem. **113**, 199, 1924) mit einer von der obigen völlig verschiedenen Versuchsanordnung gemacht.

Digitized by Google

silber zu vermeiden, wurde dieses aus einem Ansatz der Apparatur im Hochvakuum in das Meßgefäß hinüberdestilliert. Der Draht wurde längere Zeit im Vakuum geglüht, um ihn von den anhaftenden unkontrollierbaren Verunreinigungen zu befreien und dann mit Sauerstoff „vergiftet". Auch das Reaktionsgefäß wurde nach Möglichkeit von den adsorbierten Gasen gereinigt, indem es stark erhitzt wurde, während die Pumpen dauernd arbeiteten. Waren die Wände solange geglüht, bis das Mac Leodsche Manometer auch während der Erhitzung keine Druckdifferenz mehr anzeigte, so wurde der Wasserstoff eingelassen und neu bestrahlt. Die Erscheinungen hatten sich vollkommen geändert. Die Bestrahlung rief eine dauernde Widerstandsänderung hervor, die nach Abblenden der Bestrahlung nicht zurückging und die bisweilen die fünffache Größe der früher beobachteten Effekte erreichte. Diese Dauerverschiebungen gingen fast immer im Sinne einer Vergrößerung des Widerstandes, d. h. einer Verkleinerung des Wärmestroms.

Um eine Deutung dieser Erscheinung zu finden, welche bei den an sich sauberen Verhältnissen auftrat, war es notwendig, die Versuchsbedingungen systematisch zu verändern.

Der Grund der dauernden Veränderung des Drahtwiderstandes nach der Einwirkung der Bestrahlung konnte entweder in einer dauernden Änderung des Drahtes oder des Gases liegen.

Eine direkte Einwirkung der Strahlung auf den Draht ist äußerst unwahrscheinlich, da es nicht zu verstehen wäre, daß diese durch die Behandlung der Gefäßwand u. dgl. beeinflußt würde. Es wäre indessen denkbar, daß die Bestrahlung indirekt dadurch auf den Draht wirkt, daß der atomare Wasserstoff z. B. durch starke Veränderung der Gasbeladung den Widerstand beeinflußt. Nimmt man eine derartige Drahtänderung an, so muß sie sich nicht nur bei dem geheizten Draht bemerkbar machen, sondern auch der Widerstand des ungeheizten Drahtes muß eine entsprechende Veränderung erfahren haben. Sämtliche Versuche in dieser Richtung ergaben aber ein vollkommen negatives Ergebnis.

Da also eine dauernde Änderung der Drahteigenschaften nicht der Grund für die dauernde Widerstandsänderung sein konnte, lag es nahe, zu prüfen, ob eine Änderung des Gases zur Deutung herangezogen werden konnte. Es ist bekannt, daß atomarer Wasserstoff von den Gefäßwänden stark adsorbiert wird und infolgedessen eine dauernde Druckabnahme eintreten kann. Weil alle Versuche bei solchen Drucken (10 bis 20 mm) ausgeführt wurden, bei denen der Wärmestrom noch nicht gänzlich vom Druck unabhängig ist, war es denkbar, daß der Wärmestrom infolge der erwähnten Druckänderung herabgesetzt wurde. Um dies zu prüfen, wurde das bisherige Reaktionsgefäß ersetzt durch zwei gleiche miteinander verbundene Meßgefäße, die einzeln bestrahlt werden konnten. Nachdem beide in derselben Weise vorbehandelt waren, wurde das eine bestrahlt und die Widerstandsänderung bei beiden beobachtet. Während diese im bestrahlten Gefäß sehr groß war, änderte sich die Wärmeleitung in dem andern Gefäß nicht. Dieser Versuch ergab zunächst, daß eine Druckänderung nicht die Ursache der beobachteten dauernden Widerstandsänderungen sein kann, denn bei einer Druckabnahme hätte ein Ausgleich zwischen den beiden Gefäßen stattfinden müssen, der sich auch beim zweiten Draht als Widerstandsänderung bemerkbar gemacht haben würde.

Eine zweite Ursache für eine dauernde Gasänderung konnte darin liegen, daß eine neue Verbindung von geringerem Wärmeleitvermögen auftrat. Dabei kam z. B. der von J. J. Thomson[1]) zuerst in Kanalstrahlen entdeckte dreiatomige Wasserstoff[2]) in Betracht. Weil sich das Wärmeleitvermögen dauernd veränderte, mußte die neu entstehende Verbindung eine lange Lebensdauer haben[3]). Sie würde also durch Diffusion auch in die Teile der Apparatur gelangt sein, die mit dem Meßraum verbunden waren, aber nicht bestrahlt wurden. Deshalb hätte bei dem angegebenen Versuch mit zwei Reaktionsgefäßen die Änderung der Gaszusammensetzung durch Bildung einer Verbindung sich auch in dem nicht bestrahlten Gefäß bemerkbar machen müssen. Dies war, wie gesagt, nicht der Fall. — Trotzdem erschien es ratsam, die Möglichkeit einer dauernden Gasänderung durch einen zweiten Versuch zu prüfen. Die Gefäßwände wurden stark geglüht, der Draht gereinigt und dann vergiftet. Darauf wurde frischer Wasserstoff eingelassen und bestrahlt, bis die Verschiebung des Widerstandes aufhörte, und dann die abgeleitete Wärmemenge durch Strom- und Widerstandsmessung bestimmt. Nun wurde der bestrahlte Wasserstoff abgepumpt und das Reaktionsgefäß ohne neue Vorbehandlung mit frischem Gas von genau gleichem Druck gefüllt. Die Messung der abgeleiteten Wärmemenge ergab den gleichen Wert wie vorher. Also leitete die neue Gasfüllung, die der Bestrahlung nicht ausgesetzt

1) J. J. Thomson, Proc. Roy. Soc. **89**, 1, 1913.

2) Allerdings haben Experimente von Paneth (Zeitschr. f. Elektrochem. **33**, 102, 1927) die Existenz des neutralen H_3-Moleküls sehr in Frage gestellt.

3) Aus diesem Grunde ist es unwahrscheinlich, daß Quecksilberhydrid die Ursache der Daueränderungen war. Das Hg-H-Molekül ist im Normalzustande nicht stabil (H. Ludloff, Zeitschr. f. Phys. **34**, 485, 1925).

Digitized by Google

war, in der sich deshalb keine neue Verbindung hatte bilden können, die gleiche Energie ab wie der bestrahlte Wasserstoff. Daraus geht hervor, daß die dauernden Veränderungen nicht in der Gaszusammensetzung begründet sein konnten.

Da weder die innere Beschaffenheit des Drahtes noch die des Gases zur Erklärung der beobachteten Veränderungen dienen konnten, mußte die Ursache in der Grenzschicht zwischen Draht und Gas oder Gas und Gefäßwand gesucht werden. Nach der Smoluchowski-[1]) Knudsen[2]) schen Theorie des Temperatursprunges bei der Wärmeleitung verdünnter Gase ist es möglich, daß geringe Änderungen der Grenzschichten einen starken Einfluß auf die Wärmeleitung ausüben.

Das Experiment mußte entscheiden, ob eine Grenzschicht am Draht oder an der Wand in Frage kam. Zu diesem Zweck wurden Versuche unternommen, bei denen in einem Meßgefäße zwei Drähte ausgespannt waren. Nachdem Wände und Drähte wie bei den früheren Versuchen gereinigt und vergiftet waren, wurde das Gefäß wieder bestrahlt und das Verhalten beider Drähte beobachtet. Sie zeigten beide fast quantitativ gleiche Widerstandsänderungen. Wurde einer der Drähte im Vakuum oder auch in Wasserstoff geglüht, so änderte sich die Widerstandsverschiebung bei neuer Bestrahlung; jedoch trat die Veränderung stets gleichmäßig bei beiden Drähten auf. Diese Beobachtung wies darauf hin, daß die Grenzschicht zwischen Gas und Wand durch den atomaren Wasserstoff selbst oder durch eine durch ihn erzeugte Verbindung beeinflußt wurde. Daß das Erhitzen eines Drahtes den Widerstand beider Drähte beeinflußte, ließ sich in der Weise erklären, daß der erhitzte Draht Gase abgab, die sich an der Wand absetzten und auf diese Weise den Temperatursprung an der Wand für beide Meßdrähte änderten. Ein weiterer Versuch bestätigte diese Deutung der Widerstandsänderungen: In das zuvor geglühte Meßgefäß wurde reiner Wasserstoff eingelassen und so lange bestrahlt, bis die dauernden Widerstandsänderungen aufhörten. Darauf wurde der Wasserstoff aus dem Reaktionsgefäß in ein Reservoir gebracht. Das Meßgefäß wurde erneut im Vakuum geglüht, um es von adsorbierten Gasschichten zu befreien, und dasselbe Gas wurde wieder in das Meßgefäß befördert und einer neuen Bestrahlung ausgesetzt. Die Verschiebung des Widerstandes, die vorher bei demselben Gas durch anhaltende Bestrahlung zum Stillstand gebracht worden war, setzte in gleicher Richtung wieder ein und erreichte einen Wert von derselben Größenordnung wie vorher. Dies erklärt sich dadurch, daß der durch die Bestrahlung geschaffene atomare Wasserstoff oder das aus diesem Wasserstoff und dem vergiftenden Sauerstoff des Drahtes gebildete Wasser sich an der Gefäßwand absetzte und ihre Oberflächenbeschaffenheit veränderte. Diese Änderung erreichte dann eine Grenze, wenn die Wand vollkommen mit Gas beladen war; dann hörten die Verschiebungen auf. Da die Wand bei der erneuten Erhitzung das anhaftende Gas wieder abgab, konnte sich derselbe Prozeß bei neuer Bestrahlung des wieder hineingebrachten gleichen Gases wiederholen, sofern nur der Draht noch genügend mit Sauerstoff für die Wasserbildung beladen war.

Es war nicht von vornherein zu sagen, in welcher Richtung eine Gasbeladung die Oberflächenbeschaffenheit (den Temperatursprung) beeinflussen würde. Der Versuch lehrte, daß mit wachsender Gasbeladung der Wärmestrom eine Abnahme erfuhr, daß der Temperatursprung also zunahm.

Beseitigung der störenden Oberflächeneinflüsse der Gefäßwände.

Nachdem die Ursachen für die dauernden Widerstandsveränderungen unter dem Einfluß der Bestrahlung gefunden waren, erwies es sich als möglich, diese zu beseitigen. Dazu mußten die Gefäßwände vor jeder Messung künstlich mit einer Gasschicht bedeckt werden, welche die Bildung neuer Schichten während der Bestrahlung verhinderte oder zwischen Wand und Gas denselben Temperatursprung bewirkte wie die bei der Bestrahlung neu entstehenden Schichten. Die oben angegebenen ersten günstigen Versuche, welche ohne besondere Reinigung der Gefäßwände und mit nicht sorgfältig getrocknetem Wasserstoff ausgeführt waren, wiesen darauf hin, daß eine dünne Schicht von Wasserdampf an der Gefäßwand die gewünschten Eigenschaften haben konnte. Deshalb wurde bei weiteren Versuchen das vorher im Vakuum geglühte Meßgefäß zunächst einige Minuten der Einwirkung gesättigten Wasserdampfes ausgesetzt, danach wieder vollkommen evakuiert, mit Wasserstoff gefüllt und bestrahlt. Die dauernden Verschiebungen waren wesentlich kleiner geworden. Sie verschwanden aber erst völlig, als bei der Sättigung der Wände mit Wasserdampf gleichzeitig das Licht der Quecksilberlampe eingestrahlt wurde, so daß die Wasserdampfmoleküle angeregt wurden. Danach scheint es, als ob die Quarzwand die angeregten Gasmoleküle stärker adsorbiert als die nicht angeregten. Diese Beobachtung deckt sich mit allgemeinen Erfahrungen.

1) M. v. Smoluchowski, Wied. Ann. **64**, 101, 1898; Ann. d. Phys. (4) **35**, 983, 1911.
2) M. Knudsen, Ann. d. Phys. (4) **34**, 593, 1911.

Digitized by Google

← — Zeit

Fig. 2. Zahl der Wasserstoffatome als Funktion der Zeit.

Digitized by Google

Digitized by Google

Meßdraht.

Wie schon oben erwähnt, haftete die Sauerstoffschicht, welche für die Vergiftung des Platindrahtes notwendig war, nicht fest genug. Bei jeder Bestrahlung wurde ein Teil dieser Schicht verbraucht, und bald kehrten sich die Effekte, entsprechend dem oben Gesagten, in „Gegeneffekte" um. Außerdem konnte man nicht übersehen, wieweit die Beseitigung des Sauerstoffs auch einen Einfluß auf die Größe des Temperatursprungs am Draht hatte. Während durch die oben geschilderte Behandlung der Gefäßwände deren störender Einfluß ausgeschaltet werden konnte, erwies sich dies beim Platindraht nicht als möglich. Es kam also darauf an, Drähte zu finden, die im reinen unvergifteten Zustand Messungen zuließen[1]), d. h. es mußte für die quantitativen Messungen nach einem Drahtmaterial gesucht werden, dessen Wirkung als Katalysator möglichst gering war. Es ist bekannt, daß sich die Metalle hinsichtlich ihrer katalytischen Wirkung auf Gase in derselben Reihe ordnen lassen, welche sich beim Vergleich der an ihnen auftretenden „Überspannung" bei elektrochemischen Untersuchungen ergibt. Diese Überspannung wird auf gewisse Hemmungen zurückgeführt, die der Bildung von Molekülen aus dem atomar abgeschiedenen Wasserstoff entgegentreten. Metalle mit großer Überspannung werden eine Vereinigung der Wasserstoffatome an ihrer Oberfläche weniger begünstigen als solche mit kleiner Überspannung. Da bekannt ist, daß Tantal[2]) eine sehr hohe Überspannung besitzt, wird seine Wirkung als Katalysator also verhältnismäßig klein sein. Aus diesem Grunde schien dies Metall für die vorliegenden Versuche besonders geeignet. Es war in der Tat möglich, mit Tantaldrähten bessere Resultate zu erhalten als mit Platindrähten. Wurde der Tantaldraht längere Zeit im Vakuum schwach geglüht, bis er von äußeren Verunreinigungen frei war, so konnten mehrere Messungen mit ihm ausgeführt werden, die keine wesentlich voneinander verschiedenen Ergebnisse zeigten. Seine katalytische Wirkung war bei niedriger Heizung niemals so groß, daß sie eine Anreicherung des Gases mit Atomen verhindert hätte.

Messungen.

Durch die Benutzung von Tantaldrähten und durch die beschriebene Vorbehandlung der Gefäßwände war es nun möglich, reproduzierbare Messungen der Vereinigungsgeschwindigkeit der Wasserstoffatome auszuführen. Als Maß für den Dissoziationsgrad diente, wie schon oben gesagt, der Ausschlag des Nullinstrumentes (Saitengalvanometer) der Wheatstoneschen Brückenanordnung. Bei den ersten Versuchen wurde der Ausschlag subjektiv verfolgt und nach Abblenden der Bestrahlung in konstanten Zeitabständen abgelesen. Fig. 1 stellt eine so gewonnene Kurve dar. Als Abszisse ist die Zeit, als Ordinate der Ausschlag des Galvanometers aufgetragen. Die Kreise entsprechen den Beobachtungen. Für die Analyse der Kurve ist der erste steile Abfall bei kleinen Zeiten besonders maßgebend. Weil aber gerade hier die subjektive Ablesegenauigkeit gering ist, wurde später der Galvanometer-Ausschlag photographisch registriert.

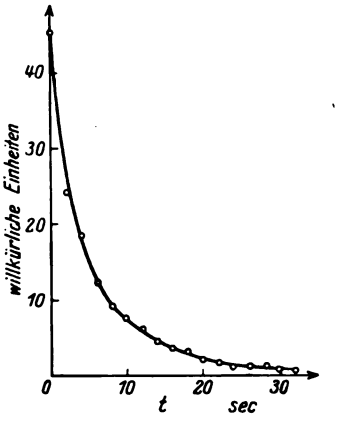


Fig. 1. Zahl der Wasserstoffatome als Funktion der Zeit.

Fig. 2 (auf Tafel XVII) zeigt eine solche Kurve. Der photographische Registrierapparat war so eingestellt, daß zunehmende Zeit einem Fortschreiten auf der Kurve von rechts nach links entsprach. Man erkennt, wie der Dissoziationsgrad während

1) Daß Platindrähte nicht brauchbar waren, beweist auch folgende Tatsache: Durch genügend langes Glühen von Gefäßwänden und Platindraht konnte es erreicht werden, daß die Bestrahlung weder einen Effekt noch eine dauernde Widerstandsänderung hervorrief. Die katalytische Wirkung von Wand und Draht war offenbar so stark, daß es zu einer Anreicherung von Atomen gar nicht kommen konnte. Das Fehlen jeder dauernden Veränderung spricht dafür, daß der atomare Wasserstoff nicht die Ursache jener Oberflächenänderung der Gefäßwand ist, die oben besprochen wurde, daß vielmehr dort, wie schon vermutet, der atomare Wasserstoff den Sauerstoff des Drahtes verbraucht und der entstehende Wasserdampf sich an der Wand absetzt. Im Falle des geglühten Drahtes ist aber kein Sauerstoff mehr vorhanden, die dauernde Verschiebung des Wärmeleitvermögens kann also nicht eintreten. — Die hier beobachtete Tatsache des völligen Verschwindens jeden Effektes bei genügender Reinigung von Drähten und Wänden steht in gutem Einklang mit der Beobachtung von Herzberg (Zeitschr. f. Phys. **46**, 878, 1928), daß in sehr gut gereinigten Gefäßen ein Nachweis von aktivem Stickstoff unmöglich ist.

2) A. Thiel und W. Hammerschmidt, Zeitschrift f. anorg. Chem. **132**, 15, 1923.

Digitized by Google

der Bestrahlung ansteigt und allmählich konstant wird, wenn sich der stationäre Zustand eingestellt hat. t_0 ist der Zeitpunkt, bei dem die Bestrahlung abgeblendet ist. Der dann einsetzende, zunächst steile, später allmählich flacher werdende Abfall zeigt das Verschwinden der Atome an. Die Kurven geben also ein Bild von dem zeitlichen Anstieg und Abfall des Dissoziationsgrades. Sie sind auch zur quantitativen Auswertung geeignet; an dieser Stelle soll nur kurz angedeutet werden, auf welchem Wege es möglich ist, aus den Kurven Schlüsse auf den Reaktionsverlauf zu ziehen. Bei den vorliegenden Versuchen war der Dissoziationsgrad außerordentlich klein (ca. 1 Promille), daher kann er ohne weiteres proportional der Zahl n der vorhandenen Wasserstoffatome gesetzt werden. Aus diesem Grunde und nach der oben erwähnten quantitativen Beziehung zwischen dem Ausschlag des Brückeninstruments und dem Dissoziationsgrad des Gases gibt die Kurve direkt die Zahl n der Atome als Funktion der Zeit t an; ihre Neigung stellt die zeitliche Änderung $\frac{dn}{dt}$ der Zahl der Atome dar. Daher ist es möglich, die quantitative Abhängigkeit der Größe $\frac{dn}{dt}$ von n zu ermitteln und aus ihr Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu ziehen. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß die bisherigen Ergebnisse es wahrscheinlich machen, daß bei der Rekombination der Wasserstoffatome „Dreierstöße" eine wesentliche Rolle spielen. Eine genauere Diskussion dieser und anderer Fragen betreffs der quantitativen Folgerungen soll später gegeben werden, sobald mehr experimentelles Material vorliegt.

Für die bei der Untersuchung benutzten Apparate sowie für die Mittel, die zur Herstellung der Glas- und Quarzapparatur erforderlich waren, sind wir der Helmholtz-Gesellschaft zu großem Dank verpflichtet. Unser Dank gebührt auch der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, welche uns liebenswürdigerweise den erforderlichen Haardraht aus Tantal zur Verfügung stellte.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, August 1929.

(Eingegangen 8. September 1929.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES V. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN PRAG VOM 15.—21. SEPTEMBER 1929.

H. Rausch v. Traubenberg (Prag), Neuere Untersuchungen an Kanalstrahlen.

Seit der Entdeckung der Kanalstrahlen durch E. Goldstein vor fast 50 Jahren ist diese Strahlenart zu einem mächtigen Hilfsmittel zur Erforschung der Strahlungsvorgänge und der Struktur der Materie geworden.

Der Umstand, daß wir es beim Kanalstrahl mit atomaren oder molekularen Trägern bekannter Masse und bekannter regulierbarer Geschwindigkeit zu tun haben, ermöglicht es uns, bei ihnen mit Strahlungsträgern gewissermaßen in Reinkultur zu arbeiten. Die fundamentalen Entdeckungen des Dopplereffektes und der Aufspaltung der Spektrallinien im elektrischen Felde durch J. Stark wurden nur durch die Anwendung von Kanalstrahlen ermöglicht und ebenso verdanken wir der Verwendung von Kanalstrahlen durch Aston die feinsten Atomgewichtsbestimmungsmethoden, die wir überhaupt besitzen.

Da es gelingt mit verhältnismäßig einfachen Hilfsmitteln die Kanalstrahlen auf hohe Geschwindigkeiten, einige Tausend Kilometer pro Sekunde, zu bringen, haben wir die Möglichkeit, den zeitlichen Ablauf des Strahlungsvorganges zu studieren, und zwar unter Vermeidung äußerer Störungen durch das Wiensche Verfahren der gestuften Vakua. So war es W. Wien und seinen Mitarbeitern möglich, die Abklingungskonstanten für eine große Zahl von Spektrallinien zu finden. Besonders der Unterschied zwischen den Abklingungskonstanten der Balmer- und Lymanserie wird sicher noch im Lichte der modernen Theorien eine besondere Bedeutung gewinnen. Ein solcher Versuch, das Abklingleuchten der

Digitized by Google

Schrödingerschen Theorie einzuordnen, liegt bereits von Joos[1]) vor.

Nicht unerwähnt möchte ich lassen, daß neuerdings Herr Gerlach[2]) hervorgehoben hat, daß die Druckabnahme hinter dem engen Kathodenschlitz nicht völlig der Wienschen Berechnung entspricht, sondern etwas langsamer erfolgt, was eventuell eine gewisse Korrektur an den Wienschen Werten zur Folge haben könnte. Der Gedanke von Wien, die zeitlichen Veränderungen der Atome mit Hilfe der Kanalstrahlen räumlich auseinander zu zerren und so eine Zeitlupe von ungeheurer Vergrößerungszahl zu gewinnen, läßt sich aber noch auf andere atomare Zustandsänderungen anwenden. Ich habe mit meinen Mitarbeitern Herrn Bloch und Herrn Gebauer schon seit einiger Zeit die experimentelle Lösung der Frage in Angriff genommen, ob sich die Atome „momentan" äußeren Zustandsbedingungen anpassen oder eine gewisse Zeit dazu brauchen. Nach der Bohrschen Theorie würde eine zeitliche Anpassung möglich sein, nach der Schrödingerschen Theorie ist eine solche nicht zu erwarten. Die Methode, der wir uns zunächst bedienten[3]), bestand in der Benutzung einer Lo Surdo-Röhre, bei der der Kanalstrahl in einen sehr engen Schlitz der Kathode eintrat. Die Frage war nun: Verlieren die Atome beim Übergang aus dem felderfüllten Raum vor der Kathode in den feldfreien Raum im Schlitz ihren Starkeffekt momentan oder wird derselbe noch in den feldfreien Raum mitgeschleppt? Unsere Aufnahmen ergaben damals eine deutliche Mitführung des Starkeffektes in dem feldlosen Raum, somit keine momentane, sondern eine zeitliche Anpassung. Von J. Stark[4]) sind Einwände gegen unsere Versuche erhoben worden. Herr Stark schiebt die von uns beobachteten Fortsätze diffus zerstreuten Kanalstrahlen zu, welche zwischen der Glaswand der Röhre und der Kathode auftreten sollen. Die Emission der Kanalstrahlen werde durch das elektrische Feld beeinflußt, welches sich zwischen der Glaswand und der zylindrischen Seitenfläche der Kathode ausbildet, und zwar würde es sich hier um einen longitudinalen Starkeffekt handeln, da die Feldlinien in die Visionsrichtung fallen. Die Frequenz der Komponenten des Längseffektes würde übereinstimmen bei gleicher Feldstärke mit der Frequenz der σ-Komponenten bei H_β und H_γ, so daß die Möglichkeit vorhanden ist, daß die Fortsätze auf diese Weise nur vorgetäuscht sind.

Bei der Anordnung, die Herr Stark zuerst wählte, ist diese Möglichkeit in der Tat vorhanden, da seine Kathode einen geringeren Durchmesser wie die Röhre hatte (5 mm und 6 mm) bei unseren Versuchen aber schloß sich die Kathode (Durchmesser 14 mm) ganz eng an die Röhre an, es konnte also keinerlei Entladung zwischen Glaswand und zylindrischer Oberfläche der Kathode auftreten. Der Kathodenschlitz betrug bei uns etwa $^1/_{10}$ mm und weniger. Da wir ferner durch einen Nikol hindurch abbildeten, gelang es uns, die π- und σ-Komponenten bei gleicher Feldstärke an der Röhre getrennt zu beobachten. Diese neuen Aufnahmen ergaben nun mit völliger Deutlichkeit, daß die Fortsätze der π-Komponenten nicht mit denen der σ-Komponenten verwechselt werden können und daher die Fortsätze unmöglich durch den Längseffekt vorgetäuscht sind. Daß Herr Stark bei Vermeidung der Seitenentladung durch Quarzglasröhren keine wahrnehmbaren Fortsätze erhielt, kann an zu hohem Druck gelegen haben; auch bei den Aufnahmen von Bloch, der ebenfalls mit sehr engen Röhren und hohen Drucken arbeitete, sind die Fortsätze außerordentlich kurz. Die Starkschen Einwände müssen wir somit als nicht stichhaltig ablehnen.

Es bleibt aber noch die Möglichkeit bestehen, daß die von uns gefundenen Fortsätze nicht reell sind und wir haben daher bei der Wichtigkeit des Problems der zeitlichen Anpassung der Atome die Versuche nach den verschiedensten Richtungen hin variiert.

Zunächst wurde die Oberfläche der Elektroden verschieden gestaltet, um den Einfluß von Reflexionen an diesen zu studieren. Es ergab sich, daß die Fortsätze gleichmäßig bei gewölbten, planen und konkaven Kathoden auftraten und bei Querstellung des Schlitzes verschwanden. Hingegen ergab sich eine gewisse Abhängigkeit der Intensität der Fortsätze von der Art, wie die abbildenden Strahlen den Nikol durchsetzten. Bei parallelem Strahlengang durch den Nikol (Anwendung zweier Objektive) waren die Fortsätze viel weniger deutlich wie bei Anwendung von konvergierenden, den Nikol durchsetzenden Bildstrahlen. Es ist deswegen, wie gesagt, nicht ausgeschlossen, daß die Abbildung durch den Nikol eine wesentliche Rolle spielt.

Außer mit der Lo Surdo-Anordnung haben wir noch zahlreiche Aufnahmen mit einem Hilfsfeld gemacht; der Strahl durchsetzte dabei einen engen Schlitz in der Kathode und trat in ein elektrisches Feld ein, welches zwischen der Kathode und einer Gegenelektrode in nahem Abstand von dieser durch Anlegen hoher Span-

1) Joos, Das Abklingungsleuchten in der Schrödingerschen Atomtheorie. Sitzungsberichte der Bayr. Ak. der Wissenschaften 1926, S. 399.

2) W. Gerlach, Verh. d. D. Phys. Ges. 3. Reihe 10. Jg. 31. März 1929, Nr. 1, S. 17.

3) B. M. Bloch, Zeitschr. f. Phys. XXXV, S. 894; H. Rausch v. Traubenberg u. R. Gebauer, Zeitschr. f. Phys. **44**, 762, 1927.

4) J. Stark, Ann. Phys. **1**, 323, 1929.

Digitized by Google

nungen zustandekam. Die Gegenelektrode enthielt ebenfalls einen engen Schlitz, so daß der Strahl sowohl bei seinem Einlauf in das Feld, als auch bei seinem Auslauf aus demselben beobachtet werden konnte. Fig. 1.

Die Anordnung entspricht somit derjenigen, die wir zur Beobachtung des Stark-Effektes

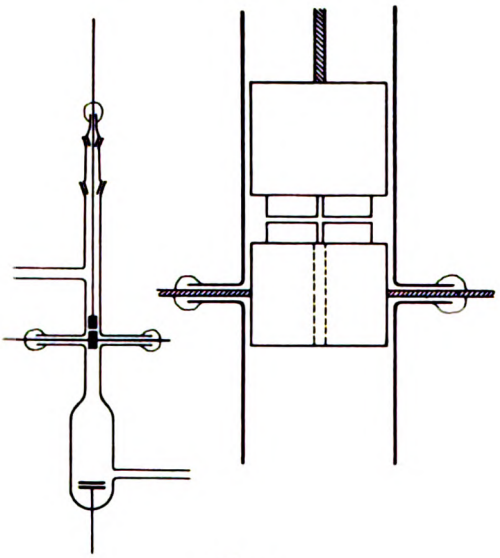


Fig. 1.

Fig. 2.

zweiter Ordnung benutzten. Die Abbildung erfolgte zuletzt ohne Anwendung von Polarisatoren. Wir enthielten das folgende schematische Spektralbild. Fig. 2.

Die Feinkomponenten wachsen an der Eintrittsstelle des Kanalstrahls in das Feld meist mit definierten Frequenzen aus der feldfreien Linie heraus. Beim Zusammenbruch scheint manchmal die σ_3-Komponente eine Abweichung von ihrem normalen Verlauf zu haben, in dem ein Teil ihrer Intensität etwas früher zusammenbricht. Die Frequenzen der höheren Komponenten beim Einlauf in das feldlose Gebiet werden häufig unscharf. Falls der verfrühte Zusammenbruch der σ_3-Komponente reell ist und man ihn als ein Maß für die herrschende Feldstärke ansehen könnte, so würden die Aufnahmen dafür sprechen, daß die höheren Komponenten ihren Aufspaltungszustand teilweise noch in das feldfreie Gebiet mit hinein schleppen. Ebenso würde für eine zeitliche Anpassung die Unschärfe der Komponenten in dem Gebiete des zusammenbrechenden Feldes sprechen.

Endlich benutzten wir noch eine dritte Anordnung, bei der das Feld senkrecht zur Kanalstrahlrichtung angeordnet war. Der Kanalstrahl trat durch zwei in nahem Abstand befindlichen Platten (Fig. 3a), welche eine oder mehrere scharfe Aussparungen enthielten. Das Aufspaltungsbild hatte dabei die folgende schematische Gestalt (Fig. 3b).

Es ergab sich nun hier, daß die von oben kommenden Komponenten etwas konvergierende Fortsätze in das Gebiet kleinerer Feldstärke mitführten (Fig. 3b)[1]). (Das Zusammenlaufen der Komponenten im unteren feldlosen Gebiet ist in der Figur fortgelassen).

Zusammenfassend können wir sagen, daß die

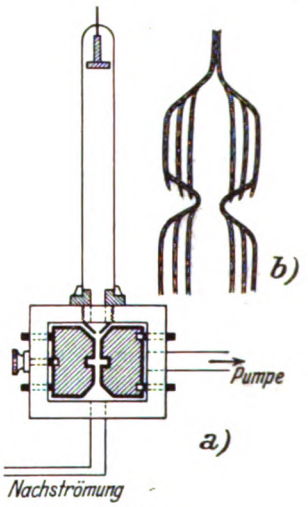


Fig. 3.

Versuche über die zeitliche Anpassung der Atome noch nicht abgeschlossen sind. Wir haben etwa 260 Aufnahmen zur Lösung dieser Frage gemacht. Neben der Schwierigkeit konstante elektrische Bedingungen während der vielstündigen Aufnahmen aufrecht zu erhalten, ist eine exakte Abbildung der Entladungsbahn auf den Spalt äußerst mühsam, da die kleinste Unschärfe in der Abbildung bereits Fortsätze und damit eine zeitliche Anpassung der Atome vortäuscht.

Die Versuche werden weiter fortgesetzt.

Die Möglichkeit bei geeigneter Anordnung große Feldstärken in Räumen, die von Kanal-

1) Anmerkung bei der Korrektur: Eine Wiederholung der Aufnahmen in dieser Anordnung mit besonders sorgfältiger Abbildung zeigt solche Fortsätze nicht.

Digitized by Google

strahlen durchsetzt werden, aufrecht zu erhalten, bietet nun weiter Gelegenheit die Lichtemission von Atomen und Molekülen unter dem Einfluß hoher elektrischer Felder zu untersuchen. Ich habe mit meinem Mitarbeiter Herrn Gebauer den Stark-Effekt zweiter Ordnung an der Balmerserie studiert. Da in Hamburg bereits darüber vorgetragen wurde und die Resultate inzwischen publiziert sind[1]), möchte ich hier nur wiederholen, daß wir dabei die Starksche Methode mit Hilfsfeld benutzten. Seit dem vorigen Jahre gelang es uns, die Felder bis zu 702,500 Volt/cm zu steigern und dadurch Rotverschiebungen bis zu etwa 13 Å zu erhalten. Unsere experimentell beobachteten Rotverschiebungen ergaben eine ausgezeichnete Bestätigung der Schrödingerschen Theorie, indem sie mit den von Wentzel, Waller und Epstein nach der Schrödingerschen Theorie berechneten Werten des Stark-Effektes zweiter Ordnung übereinstimmten. Eine Diskrepanz, die sich früher für die höheren Komponenten von H_γ ergeben hatte, beruhte auf einer nicht ganz richtigen Berechnungsweise unsererseits, worauf uns Herr Minkowski freundlichst aufmerksam machte. Eine erneute Berechnung ergab auch für diese Komponenten ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Theorie[2]). Ich möchte hier nicht unerwähnt lassen, daß die von uns erreichten Felder sich bereits den Eigenfeldern in den Atomen merklich zu nähern beginnen.

Auch in anderer Beziehung haben sich die Kanalstrahlen als überaus wertvolles Hilfsmittel erwiesen, um die Schrödingersche Theorie spektroskopisch zu prüfen. Ich meine die sehr sorgfältigen Versuche von H. Mark und R. Wierl[3]) über das Intensitätsproblem der Aufspaltungskomponenten beim Stark-Effekt des Wasserstoffs. Die relativen Intensitäten der Komponenten waren seinerzeit von Kramers auf Grund der Bohrschen Theorie berechnet und in befriedigender Übereinstimmung mit den Starkschen Beobachtungen gefunden worden. Nun zeigen erneute Berechnungen von Schrödinger nach der Wellenmechanik gegenüber den Starkschen Messungen gewisse systematische Abweichungen. Ferner hat P. S. Epstein nach der Wellenmechanik die Intensitäten berechnet. Seine Werte ergeben nun wieder Abweichungen von den Schrödingerschen Berechnungen, aber relativ gute Übereinstimmung mit den Starkschen Messungen[4]). Wir sehen also, daß die Grundlagen der Berechnung wohl noch nicht ganz eindeutig festliegen. Mark und Wierl untersuchten die Intensitäten sowohl in paralleler als auch in senkrechter Zuordnung von Feld- und Kanalstrahl, und fanden dabei für bewegtes Stoßleuchten (für die π-Komponenten von H_γ, H_α und H_β) eine mit der Schrödingerschen Theorie übereinstimmende Intensitätsverteilung, falls das Feld senkrecht zur Bewegungsrichtung der Kanalstrahlen verlief; für das ruhende Leuchten, das Abklingungsleuchten, sowie für eine Feldrichtung parallel dem Kanalstrahl ergaben sich Abweichungen. Die Intensitäten der σ-Komponenten waren mit der Theorie nicht im Einklang. Erneute Versuche bringen das Intensitätsproblem in Zusammenhang mit den Polarisationserscheinungen des Kanalstrahllichtes. Doch brauche ich hier nur auf den eben stattgefundenen Vortrag von Herrn Wierl zu verweisen, insbesondere da wir später uns nochmals mit Polarisationserscheinungen beschäftigen wollen. Äußerst erfolgreich haben sich auch die japanischen Forscher Y. Ishida und Hiyama Kamijima und Fukushima der Kanalstrahlen unter Verwendung der Lo Surdo-Methode bedient, um den Starkeffekt bei Wasserstoff, Helium, Lithium und Neon zu untersuchen. Sie erreichen mit ihrer Anordnung — sehr enge Röhren unter gewaltiger Strombelastung — Feldstärken bis 667,000 Volt/cm. Während ihre Meßgenauigkeit nicht ausreichend ist, um die Schrödingersche Theorie aus dem Starkeffekt zweiter Ordnung beim Wasserstoff zu prüfen[1]), ist ihre Anordnung jedoch sehr geeignet, um die Starkeffekte höherer Atome zu beobachten und bilden somit eine wertvolle Weiterführung der Versuche insbesondere japanischer, englischer und dänischer Forscher. Von R. Ladenburg[2]) sind kürzlich die einschlägigen Arbeiten in einem zusammenfassenden Bericht in ihrer quantentheoretischen Bedeutung gewürdigt worden.

Ich möchte hier noch erwähnen, daß die von uns benutzte Methode des Gegenfeldes auch zum Studium des Starkeffektes bei anderen Gasen außer Wasserstoff sehr geeignet ist, da irgendeine Beeinflussung der Frequenz durch elektrische Felder infolge der besonderen Form des Aufspaltungsbildes (Fig. 2) sehr leicht merkbar wird. So lassen unsere Aufnahmen den Starkeffekt am Viellinienspektrum deutlich erkennen.

1) H. Rausch v. Traubenberg und R. Gebauer, Zeitschr. f. Phys. **54**, 307, 1929.

2) H. Rausch v. Traubenberg und R. Gebauer, Zeitschr. f. Phys. **56**, 254, 1929.

3) H. Mark und R. Wierl, Zeitschr. f. Phys. **53**, 526, 1928; **55**, 156, 1929.

4) Siehe auch W. Gordon u. R. Minkowski, Die Naturwissenschaften **17**, 368, 1929.

1) Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen ist es M. Kiuti nach der Lo Surdo-Methode ebenfalls gelungen genügend präzise Aufnahmen zu erhalten, aus denen er auch die Schrödingersche Theorie beweisen konnte. Zeitschr. f. Phys. **57**, 658, 1929.

2) R. Ladenburg, Physik. Zeitschr. **30**, 369, 1929; siehe auch dort die einschlägige Literatur.

Digitized by Google

Im hiesigen Institut ist noch eine andere Arbeit auf meine Veranlassung in Vorbereitung, deren Ziel darin besteht, die Atomfelder fester Materie mit Hilfe des Stark-Effektes nachzuweisen. Von Saxén[1]) waren schon früher Versuche in dieser Richtung mit einem gewissen Erfolge angestellt worden, indem er Kanalstrahlen an Kristalloberflächen reflektieren ließ und einen möglichen Starkeffekt durch Verbreitung der Spektrallinien an der Reflexionsstelle nachwies. Bei unseren Versuchen, denen sich Fräulein E. Horovitz widmet, durchsetzen *H*-Kanalstahlen dünne Metallfolien. Die Durchtrittsstelle wird nun auf den Spalt eines Spektrographen abgebildet und die Linienbreite mit derjenigen ohne zwischengeschaltete Folie verglichen. Unsere Beobachtungen werden vorläufig durch den Dopplereffekt der durch die Folien gestreuten Kanalstrahlen erschwert; doch hoffen wir bald dieser Schwierigkeit Herr zu werden. Vielleicht lassen sich auf diese Weise auch auf optischem Wege elektrische Felder in der Materie nachweisen.

Von neuem beginnen die Polarisationserscheinungen des von Kanalstrahlen ausgesandten Lichtes Interesse zu erregen. Bekanntlich ist das von Kanalstrahlen ausgesandte Licht in Richtung des Geschwindigkeitsvektors der Kanalstrahlen polarisiert (Stark-Lunelund-Effekt). Diese Polarisation ist offenbar auf die Zusammenstöße der Kanalstrahlträger mit den Atomen des Ruhgases zurückzuführen. Das Abklingungsleuchten im Hochvakuum ist nämlich nicht polarisiert wie besonders durch R. v. Hirsch und R. Döpel[2]) bewiesen worden ist. Wir wissen durch die Versuche von Skinner, daß Elektronenstoßstrahlung unter Umständen polarisiertes Leuchten zur Folge haben kann. Die polarisierte Emission der Kanalstrahlen kann eine analoge Erscheinung sein. Es haben sich verschiedene Forscher seit Stark und Lunelund mit diesem Effekt beschäftigt. Auch im hiesigen Institute sind mehrere Arbeiten der Polarisation des von Kanalstrahlen ausgesandten Lichtes gewidmet worden. Unsere Beobachtungen wurden sehr erleichtert durch ein besonders empfindliches Interferenzpolariskop, welches ich für visuelle Beobachtung zusammen mit Herrn Levy durchgebildet habe[3]).

Mit Herrn Levy[4]) habe ich den Einfluß schwacher Magnetfelder auf den Polarisationszustand des von Wasserstoffkanalstrahlen ausgesandten Lichtes eingehend untersucht. Wir konnten damals zeigen, daß völlig analoge Erscheinungen auftraten, wie sie Hanle für die polarisierte Resonanzfluoreszenz gefunden hatte. Wie bei ihm konnte die Einführung einer Larmorpräzession der gedämpft schwingenden Atome, sowohl die beobachtete Drehung der Polarisationsebene als auch die Depolarisation im magnetischen Felde erklären. Allerdings wurden in stärkeren Feldern 30—50 Gauß die von der Theorie geforderten Grenzwerte der Drehung 45^0 nicht erreicht, sondern nur etwa 30^0. Ferner ergab sich die Dämpfungskonstante als nicht konstant, sondern als steigend mit wachsendem Felde. Offenbar wurde der polarisierte Anteil der Emission durch das Feld geschwächt. Es besteht nun die Möglichkeit, daß diese Vergrößerung der Dämpfung auf eine Vergrößerung der Störungsquerschnitte infolge der Larmorpräzession zurückgeführt werden kann. Diese Annahme würde auch den zu kleinen Polarisationsgrad erklären, der von uns in Feldern bis von etwa 50 Gauß in Richtung der Kanalstrahlen beobachtet wurde (3 Proz. statt 7 Proz.).

Nach dem oben Gesagten ist nun eine Schwächung der Balmeremission im Kanalstrahl schon durch schwache magnetische Felder zu erwarten. Wir untersuchten in der folgenden Zuordnung von Strahl-, Feld- und Visionsrichtung (Fig. 4). Aus rein geometrischen Gründen kann man diese von uns gefundene Intensitätsschwächung nicht erklären, ebenso ist dieselbe nicht allein auf eine Beeinflussung der beim Umladungsprozeß auftretenden Elektronen durch das magnetische Feld zurückzuführen. (Die bei den verschiedenen Zuordnungen von Strahl-, Feld- und Visionsrichtung und Nikolstellung gefundenen Schwächungen sind mit den beiden Annahmen nicht vereinbar.)

Wir halten es deswegen für plausibel, daß durch das Feld die Störungs-, vielleicht auch Anregungsbedingungen des Leuchtens der Atome verändert werden, indem die eintretende Larmorpräzession darauf einen Einfluß hat.

Wie aus den Tabellen hervorgeht, steigt die Schwächung mit wachsender Gliednummer der Serie. Die Schwächung betrifft hauptsächlich die parallele Komponente der Emission und ist von der Größenordnung des Polarisationsgrades; wir glauben deswegen, daß der Polarisationsgrad des Stark-Lunelundeffektes mit steigender Gliednummer der Serie wächst. Für H_α und H_β haben wir das schon früher direkt gemessen. Im großen und ganzen läßt sich also die Beeinflussung der Polarisation des von *H*-Kanalstrahlen ausgesandten Lichtes mit einfachen theoretischen Annahmen plausibel machen.

1) B. Saxén, Acta Acad. Aboensis Math. et Phys. **1**, 16, 1922.

2) R. Döpel u. R. v. Hirsch, Ann. d. Phys. **82**, 16, 1927.

3) H. Rausch v. Traubenberg u. S. Levy, Physik. Zeitschr. **27**, 763, 1926.

4) H. Rausch v. Traubenberg u. S. Levy, Zeitschr. f. Phys. **44**, 549, 1927.

Digitized by Google

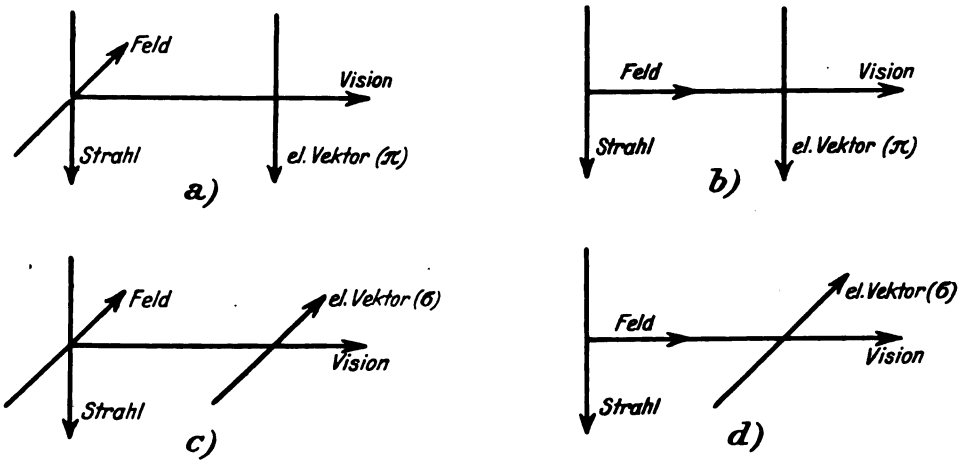


Fig. 4.

a) Schwächung.

H_α	H_β	H_γ	H_δ
16	26	33	37%

b) Schwächung.

H_α	H_β	H_γ	H_δ
	20	25	39%

c) Schwächung.

H_α	H_β	H_γ	H_δ
	0	14	19%

d) Schwächung.

H_α	H_β	H_γ	H_δ
	0	0	0

Wesentlich komplizierter liegen die Verhältnisse für die Beeinflussung der Polarisation des Kanalstrahllichtes durch elektrische Felder. Bereits 1926 konnte K. L. Hertel[1]) zeigen, daß schwache elektrische Felder einen Einfluß auf den Polarisationszustand von abklingenden Wasserstoffkanalstrahlen haben, indem der elektrische Vektor parallel dem Felde zunimmt. Er konnte später sogar eine eigentümliche periodische Schwankung des Polarisationsgrades im abklingenden Strahl längs dem elektrischen Felde nachweisen[2]).

Von E. Rupp[3]) wurden ähnliche Versuche angestellt, die ebenfalls periodische Änderung der Polarisation ergaben, aber in ihrer ersten Ausführung verschiedene Fehlerquellen enthielten, und die ihn veranlaßten, die Arbeiten nochmals zu wiederholen, wobei sich aber herausstellte daß die periodischen Schwankungen der Polarisation nur in Feldern auftraten, die unter 45° zur Strahlrichtung verliefen. Nur für diesen Fall ließ nämlich die Theorie für einen bewegten anharmonischen Oszillator eine solche Einwirkung des Feldes erwarten.

Von A. Weigl[4]) war gleichzeitig im Prager Institut der Einfluß elektrischer Felder auf das Leuchten von Wasserstoffkanalstrahlen studiert worden, und zwar für Druckleuchten. Für ein elektrisches Feld, dessen Kraftlinien senkrecht auf der Kanalstrahlrichtung stehen, ergab sich mit steigender Feldstärke zunächst ein Abnehmen der Polarisation, welche dann durch Null hindurchgehend in eine lineare Polarisation in der Feldrichtung überging und einem Sättigungswert zustrebte. Bei einem Winkel von 45° zwischen Feld- und Strahlrichtung erscheint in Analogie zu den Hanleschen Messungen bei der Resonanzfluoreszenz das ursprünglich linear polarisierte Licht als elliptisch polarisiert. Bei großem Druck und großen Feldstärken trat auch hier lineare Polarisation auf. Jedenfalls werden die Polarisationserscheinungen des Kanalstrahlenlichtes auch in elektrischen Feldern einmal dazu beitragen, unsere Vorstellungen über den Anregungsmechanismus durch schnelle bewegte atomare Träger zu vertiefen.

Einen weiteren Beitrag zu diesem Problem liefern wohl auch Versuche, welche darüber angestellt wurden, wie sich die Strahlungsintensität bewegter leuchtender Atome im Kanalstrahl in bezug auf die Bewegungsrichtung verteilt. Solche Versuche über eine Axialität der Intensität sind zuerst von J. Stark[1]) und dann von mir[2]) schon vor mehreren Jahren angestellt worden und ergaben Anzeichen dafür, daß die Ausstrahlung in der Bewegungsrichtung größer ist, wie in der entgegengesetzten Richtung. Ich habe meine Messungen später nach den verschiedensten Rich-

1) K. L. Hertel, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 440, 1929.
2) K. L. Hertel, Phys. Rev. **29**, 848, 1927.
3) E. Rupp, Ann. d. Phys. **85**, 515, 1928 und **87**, 285, 1928.
4) A. Weigl, Die Naturwissenschaften 1928, S. 1042.

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. **11**, 179, 1910.
2) H. Rausch v. Traubenberg, Phys. Zeitschr. **25**, 606, 1924.

Digitized by Google

tungen hin variiert und wiederholt und dabei zusammen mit Dr. Goldschmidt und Dr. Levy festgestellt, daß für die Gesamtintensität (zur Verwendung kam ein Spektralphotometer mit geringer Dispersion) jedenfalls ein Axialitätseffekt für H_β von der ursprünglich gefundenen Größe nicht vorhanden ist. Meine ersten Messungen müssen durch eine unbekannte Fehlerquelle — die Versuche sind äußerst mühsam — entstellt worden sein. Inzwischen ist auch von

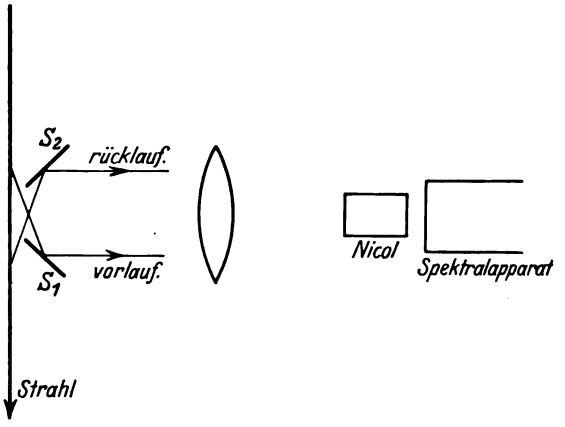


Fig. 5.

Herrn Stark[1]) nach einer von ihm erdachten, sehr schönen Spiegelmethode (siehe weiter unten) nach dem Auftreten einer Axialität der Strahlung bei Wasserstoff und Heliumkanalstrahlen gesucht worden.

Die Dissymmetrie der Strahlung, die Herr Stark fand, ist von R. v. Hirsch und R. Döpel[2]) aus experimentellen Gründen angezweifelt worden. Ich habe in diesem Jahr zusammen mit Herrn S. Levy die Versuche nochmals aufgenommen und möchte jetzt darüber in Kürze berichten. Wir benutzten die von Stark angegebene Spiegelmethode.

Der Spiegel S_1 reflektiert vorlaufendes, der Spiegel S_2 rücklaufendes Licht in den Spektralapparat, während die Mitte der Spalte durch nichtgespiegeltes Licht erleuchtet wird (siehe Fig. 5 und das schematische Spektralbild Fig. 6a).

Zur Verwendung kam ein Spektralapparat mit Steinheiloptik (zwei Prismen, Objektive 22,5 cm Brennweite). Erregt wurde die Röhre mit einer Stabilivoltanlage von Siemens & Halske, die wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdanken. Die Betriebsspannung betrug meist 15 KV. Die ruhende Intensität war von der bewegten bei H_γ vollständig getrennt, auch bei H_β war die Trennung meist deutlich, während

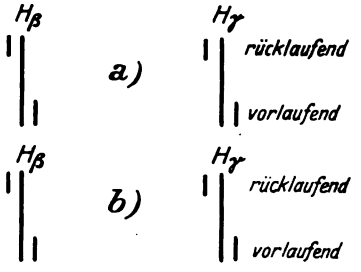


Fig. 6.
a) ohne Magnetfeld. b) mit Magnetfeld.

bei den Starkschen Aufnahmen die Trennung (absichtlich) nur unvollkommen war. Wir haben auf eine Messung der unter 90° emittierten Intensität verzichtet und nur die unter 45° und unter 135° emittierten Strahlungen miteinander verglichen. Da die Struktur der ruhenden und bewegten Intensität (scharfe und verwaschene Linie) sehr verschieden ist, haben wir keine Umwertung der Photometerkurven im Intensitätsmaß vorgenommen und nur die Maxima der Hamburger Registrierkurven als qualitatives Maß herangezogen. Bildet man das Doppelverhältnis

$$\left(\frac{\text{bewegte Intensität vorlaufend}}{\text{ruhende Intensität vorlaufend}}\right) : \left(\frac{\text{bewegte Intensität rücklaufend}}{\text{ruhende Intensität rücklaufend}}\right),$$

so ergaben unsere Messungen im Mittel sowohl für H_β als auch für H_γ gleich „1" innerhalb der Fehlergrenze. Falls man annimmt, daß die ruhende Intensität sich in der vor- und rücklaufenden Stellung nicht ändert[3]), so würde das für Strahlungsgleichheit der bewegten Intensität nach hinten und vorne, also gegen eine Axialität sprechen. Jedoch wurden in der eben beschriedenen Anordnung zu wenig Aufnahmen gemacht, um die Frage zu entscheiden.

Hingegen gelang es mir und Herrn Levy das Problem in etwas veränderter Form mit größerem Erfolg anzugreifen. Etwaige Dissymmetrien in der Strahlung sind nur für das polarisierte Leuchten zu erwarten, infolgedessen haben wir durch Vorschalten eines Nikols, dessen Schwingungsebene parallel zum Kanalstrahl stand, die Methode verfeinern können, da ein so gerichteter Nikol die Komponente des Stark-Lunelund-Effektes ungehindert hindurchläßt. Durch unsere Arbeiten über die Beeinflussung des Polarisationszustandes und die Intensitätsschwächung der Balmer-Serie durch schwache magnetische Felder,

1) J. Stark, Die Axialität der Luftemission und Atomstruktur. Berlin 1927.

2) R. v. Hirsch u. R. Döpel, Physik. Zeitschr. **29**, 394, 1928.

3) Daß die ruhende und die bewegte Intensität sich beide im gleichen Sinne ändern, ist wenig wahrscheinlich.

Digitized by Google

wissen wir, daß hauptsächlich die zur Kanalstrahlrichtung parallele Komponente der Emission geschwächt wird und diese Schwächung mit wachsender Gliednummer steigt; sie wächst also offenbar mit steigendem Polarisationsgrade und kann als ungefähres Maß für diesen betrachtet werden.

Untersucht man nun die Ausstrahlung in den Richtungen 45^0 und 135^0 mit der Kanalstrahlrichtung durch Verwendung der eben beschriebenen Starkschen Spiegelanordnung unter Zwischenschaltung eines Nikols, und trennt die bewegte und die ruhende Intensität spektroskopisch voneinander, so erkennt man, daß durch Einschalten eines schwachen magnetischen Feldes (etwa 50 Gauß) der nach rot verschobene Dopplerstreifen (135^0) deutlich mehr geschwächt wird, wie der nach violett verschobene (45^0). Die dazu gehörigen ruhenden Intensitäten verhalten sich offenbar umgekehrt. Dabei zeigt H_γ den Effekt in stärkerem Maße wie H_β. Aus der verschiedenen Beeinflussung der ruhenden Linien und der zugehörigen Dopplerstreifen durch das Feld ist zu schließen, daß deren Polarisationsgrad in den Richtungen 45^0 und 135^0 nicht derselbe ist: und zwar ist er für die bewegte Intensität in der rücklaufenden Richtung größer, für die ruhende Intensität in der vorlaufenden Richtung größer.

Das von uns benutzte Verfahren des magnetischen Feldes hat den Vorteil, daß man nur

$$\left(\frac{\text{Maximalausschlag vorlaufend}}{\text{Maximalausschlag rücklaufend}}\right)_{\text{mit Feld}} : \left(\frac{\text{Maximalausschlag vorlaufend}}{\text{Maximalausschlag rücklaufend}}\right)_{\text{ohne Feld}},$$

so erhalten wir aus einer größeren Zahl von Aufnahmen für die bewegten Intensitäten dieses Verhältnis deutlich größer wie 1, für die ruhenden Intensitäten aber etwas kleiner wie 1.

Daraus glauben wir schließen zu dürfen, daß das Strahlungsfeld der durch den Stoß angeregten Kanalstrahlteilchen eine gewisse Dissymmetrie besitzt, derart, daß die bewegten Atome mehr nach rückwärts polarisiert ausstrahlen, die ruhenden dagegen mehr nach vorwärts. Ob sich diese Dissymmetrie auch auf die Intensität des Strahlungsfeldes bezieht oder nur auf die Polarisation, bleibt abzuwarten.

Von Herrn J. Stark[1]) ist kürzlich eine Dissymmetrie der Lichtemission der Wasserstoffatome im elektrischen Feld beschrieben worden, die sich auf die Intensität der Starkeffektkomponenten bezieht; und zwar werden die violetten Komponenten in Richtung des elektrischen Feldes intensiver ausgestrahlt als entgegengesetzt dazu. Die roten Komponenten verhalten sich umgekehrt.

1) J. Stark, Die Naturwissenschaften **17**, 568, 1929.

Spektrallinien gleichartiger Struktur miteinander zu vergleichen braucht, also nur bewegte Intensität mit und ohne Feld, bzw. ruhende Intensität mit und ohne Feld. Wir haben vorläufig noch darauf verzichtet, die Ausschläge des Hamburger

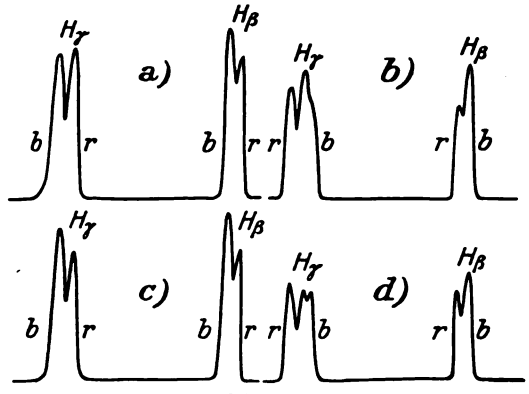


Fig. 7.

a) vorlaufende ohne Magn. *b*) rücklaufende ohne Magn.
c) vorlaufende mit Magn. *d*) rücklaufende mit Magn.
b bewegte Intensität; *r* ruhende Intensität.

Photometers im Intensitätsmaß umzuwerten und benutzten nur die Maximalausschläge als qualitatives Maß.

Fig. 6a und b zeigt das schematische Spektralbild, Fig. 7 die zugehörigen Hamburger Photometerkurven. Bildet man das folgende Doppelverhältnis für die Maximalausschläge:

Obgleich die eben angeführten Effekte experimentell noch intensiv weiter erforscht werden müssen, scheinen sie mir doch einen aussichtsvollen Weg zu bedeuten, um einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Lichtanregung zu gewinnen.

Es ist mir im Rahmen dieses Vortrages nicht mehr möglich, auf neuere wichtige Versuche über den Durchgang von Kanalstrahlen durch Materie einzugehen. Ich hoffe, daß es mir gelungen ist, Ihnen zu zeigen, daß das Studium der Kanalstrahlen keineswegs abgeschlossen ist, sondern daß wir erwarten können, durch eine weitere Forschung auf dem Gebiet der Kanalstrahlen wesentliche Beiträge zur Entwicklung der modernen Physik zu gewinnen.

Diskussion.

Herr Sommerfeld (München): Ich sehe nicht, warum die Schrödingersche Theorie weniger imstande sein soll, ein Nachhinken in der zeitlichen Anpassung an das Feld zu geben als die ältere Theorie. Allerdings ist die Schrödinger-

Digitized by Google

sche Theorie des Stark-Effektes nur für stationäre Felder ausgeführt; aber die Wellenmechanik kann prinzipiell auch nichtstationäre Felder behandeln.

Herr Rausch v. Traubenberg: Es wäre sehr zu begrüßen, wenn die Theorie des nichtstationären Stark-Effektes in Angriff genommen würde.

Herr Seeliger (Greifswald): Wir haben in der ersten Kathodenschicht an der *Hg*-Linie 4347 Polarisationsgrade bis zu 25 Proz. gefunden. Könnte man diesen Befund verstehen, wenn in der ersten Kathodenschicht das Leuchten nur ein Kanalstrahlenleuchten ist? Oder müßte man noch ein Elektronenstoßleuchten mit dem Skinner-Quarder-Effekt annehmen?

Herr Rausch v. Traubenberg: Für alleiniges Kanalstrahlleuchten erscheint mir der Polarisationsgrad zu groß.

Herr Steubing (Breslau): Die Schwierigkeiten der Intensitätsmessungen und der polarisierten Intensität sind bei Anwendung magnetischer Felder vielleicht besonders groß. Eigene Versuche haben mir gezeigt, daß bei Beobachtung des gewöhnlichen Doppler-Effektes im Visionsradius die Intensitätsverteilung sich ändert, wenn man ein schwaches longitudinales Feld auf das Kanalstrahlenbündel wirken läßt. Die Änderung ist ähnlich wie sie bei Zusatz bestimmter Fremdgase auftritt.

Herr W. Hanle (Jena): Die Versuche über die zeitliche Anpassung an das elektrische Feld wurden vermittels Wasserstoffkanalstrahlen ausgeführt. Da die Lebensdauer der in Betracht kommenden angeregten Zustände sehr klein ist, muß die Anpassung auf einer sehr kurzen Strecke erfolgen, was die Genauigkeit dieser Versuche stark beeinträchtigt. Ich möchte daher anregen, ähnliche Untersuchungen mit *Cd*- oder *Zn*-Kanalstrahlen anzustellen und die Anpassung an das elektrische Feld bei den Interkombination-Resonanzlinien dieser Elemente zu beobachten. Die angeregten Zustände, von denen diese Linien bei *Cd* und *Zn* ausgehen, besitzen eine 100- bzw. 1000 mal größere Lebensdauer als die betr. Zustände beim Wasserstoff. Die Anpassung an das elektrische Feld könnte dann vermutlich auf einer Strecke von mehreren Zentimetern verfolgt werden.

Bei den hohen elektrischen Feldstärken, die Herr v. Traubenberg analysieren kann, dürfte auch eine elektrische Aufspaltung der Resonanzlinien von *Cd* und *Zn* beobachtbar sein, da die Aufspaltung quadratisch mit der Feldstärke geht. Andernfalls müßte die Anpassung an ein magnetisches Feld untersucht werden.

Herr Pringsheim (Berlin): Ist es theoretisch vorstellbar, daß „Eintritts- und Austrittsdach" nicht symmetrisch verlaufen?

Herr Rausch v. Traubenberg: Zur Beantwortung dieser Frage müßte die Theorie des nichtstationären Stark-Effektes bekannt sein.

Herr R. Wierl (Ludwigshafen): Die rasche Anpassung an die veränderte Umwelt ergibt sich auch aus dem ungleich rascheren Abfall der Polarisation gegenüber dem Intensitätsabfall beim Übertritt ins Hochvakuum. Auch die Intensitätsdissymmetrie verschwindet sofort beim Übertritt ins Hochvakuum.

W. Seitz und G. Harig (Aachen), Über das Schwärzungsgesetz der photographischen Platte für Elektronenstrahlen. Vorgetragen von W. Seitz. Mit Tafel XVIII—XXII.

In vielen Fällen ist die photographische Platte das einfachste, oft vielleicht einzige Mittel, Elektronenstrahlen nachzuweisen und zu messen. Merkwürdigerweise fehlen aber bis jetzt einigermaßen planmäßige Untersuchungen über die Abhängigkeit der Schwärzung von der Menge und Geschwindigkeit der Elektronen.

Auf meine Veranlassung hat Herr Dr. Nacken diese Frage für Elektronen des Geschwindigkeitsintervalls 700 bis 8700 Volt bearbeitet, und ich und Herr Dr. Harig haben diese Untersuchungen weiter ausgedehnt. Auf die Versuchsanordnung, die in der Dissertation Nacken genau beschrieben ist, gehe ich nicht näher ein. Die Elektronen werden von einer Glühkathode ausgesandt und durchsetzen eine Reihe von Diaphragmen. Damit nicht mit ihnen zugleich Licht auf die photographische Platte fällt, werden sie durch zwei Paare von Kondensatorplatten, zwischen denen ein elektrostatisches Feld geeigneter Stärke herrscht, auf S-förmiger Bahn geführt und gelangen schließlich in einen Faradayzylinder. Hier wird die auftreffende Elektrizitätsmenge galvanometrisch gemessen. Im Boden des Faradayschen Zylinders befindet sich ein rechteckiges Loch von $2 \times 1{,}7$ mm und hinter diesem die kreisförmige photographische Platte. Durch Drehen eines Schliffs können nacheinander verschiedene Teile der Platte exponiert werden. Stromquelle waren bis 8130 Volt ein bis drei hintereinander geschaltete Hochspannungsgleichstromdynamos, bei höheren Spannungen eine Stabilivoltanlage von Siemens, für deren Beschaffung ich der deutschen Notgemeinschaft meinen besten Dank ausspreche.

Die Schwärzung wurde mit einem Registrierphotometer bestimmt. Bis jetzt wurden ausschließlich Agfa-Kontrastplatten und Filme untersucht. Leider wechselt die Empfindlichkeit der Platten von Packung zu Packung recht erheblich.

Schon Herr Dr. Nacken hatte geprüft, ob die

Digitized by Google

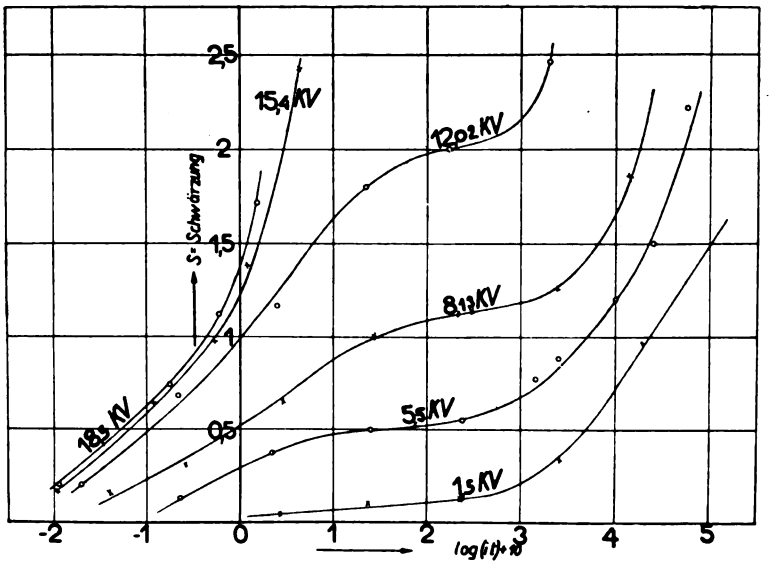


Fig. 1.

Schwärzung allein durch das Produkt von Elektronendichte und Expositionszeit bestimmt ist, wobei die Stromdichte, d. i. Elektronenmenge pro cm² bis zu dem 15fachen Betrag und die Zeit dementsprechend variiert wurde. Dies konnte bis zu Elektronengeschwindigkeiten von 8700 Volt bestätigt werden, doch sind Andeutungen vorhanden, daß bei größeren Geschwindigkeiten die Schwärzung wächst, wenn die gleiche Strahlenmenge auf eine kürzere Zeit zusammengedrängt wird.

Das Schaubild Nr. 1 zeigt die Abhängigkeit der Schwärzung vom Logarithmus des Produkts der Elektronendichte (i), die auf die Platte fiel, und der Expositionsdauer (t), und zwar für die Kathodenspannungen 1500, 5500, 8138, 12 020, 15 490, 18 500 Volt[1]).

Ordinate ist die Schwärzung (S), berechnet in der allgemein gebräuchlichen Weise zu

$$\log \frac{\text{Lichtintensität des Schleiers}}{\text{Lichtintensität der geschwärzten Stelle}}.$$

Die absoluten Werte der Stromdichte lagen zwischen $2{,}87 \cdot 10^{-10}$ und $28 \cdot 10^{-10}$ Ampère per cm², die Expositionszeiten zwischen 0,0026 sec und einer Stunde[2]). Die Kreuzchen und Ringe stellen Mittelwerte dar, die aus mehreren Einzelmessungen gewonnen sind.

Die Kurven haben einen charakteristischen Verlauf, der bei der 5500 Volt-Kurve besonders ausgeprägt ist. Anfangs nimmt die Schwärzung annähernd proportional dem log (i, t) zu, scheint sich dann einem Sättigungswert nähern zu wollen, um schließlich für große Werte von (i, t) von neuem stark zu wachsen.

Leider sind Schwärzungen, deren Werte größer als 1,5 sind, nicht genau zu photometrieren.

Jenes Stück der Kurve, das ich als Sättigungswert bezeichnen möchte, nimmt mit wachsender Kathodenspannung an Ausdehnung ab, und ist bei den 15 490- und 18 500-Volt-Kurven nicht mehr nachweisbar, oder es liegt hier bei Schwärzungen, die für die photometrische Messung zu groß sind.

Man gewinnt bei Betrachtung der Kurven den Eindruck, daß sich zwei Effekte übereinander lagern. Der eine ist die Schwärzung, die primär durch die Elektronenstrahlung hervorgebracht wird. Wie ich nachweisen konnte, dringen die Elektronen selbst bei 15 000 Volt nur in geringe Tiefe der photographischen Schicht ein. Wenn alle für die primären Elektronen erreichbaren Körner geschwärzt sind, dann kann diese primärerzeugte Schwärzung nicht weiter zunehmen. Nun kommt die photochemische Wirkung der Röntgenstrahlen hinzu, die durch die primären Elektronen in der photographischen Schicht selbst erzeugt werden und die viel tiefer eindringen. Sie machen sich für kleine Elektronengeschwindigkeiten, d. i. auf den 1500- und 5500-Volt-Kurven, erst für große Werte von $i \cdot t$ bemerkbar. Bei hohen Kathodenspannungen ist die Wirkung der Röntgenstrahlen selbstverständ-

1) Der Verlauf der 1500, 5500, 8138 Volt Kurven stimmt mit jenen, die Dr. Nacken für die gleichen Spannungen bestimmt hat, nicht quantitativ überein, was auf Verschiedenheiten in der Emulsion zurückzuführen ist.

2) Die Exposition wurde in folgender Weise ausgeführt: Das Elektronenbündel war durch das Feld einer Stromspule aufgerollt. Dieser Hilfsstrom wurde für die gewünschte Zeitdauer der Exposition ausgeschaltet und zwar bei längeren Zeiten mit Hilfe einer Stoppuhr, die $^1/_{100}$ Sekunde angab, bei kürzeren durch eine herabfallende Kugel, die zwei Kontakte auslöste, bei den kürzesten durch ein Helmholtzsches Pendel.

Digitized by Google

lich viel stärker, und deshalb verschwindet mehr und mehr das Stück der Kurve, das ich als Sättigungswert bezeichnet habe.

Um diese Hypothese zu prüfen, haben wir Aufnahmen auf Agfa-Kontrast-Plan-Filmen gemacht, die wohl die gleiche Emulsion wie die Agfa-Kontrast-Platten haben.

Von diesen wurden mit dem Mikrotom senkrecht zur Oberfläche Schnitte von $2\,\mu$ Dicke hergestellt und mikroskopisch photographiert. Die Vergrößerung betrug 760.

Fig. 2 zeigt einen solchen Schnitt. Die Kathodenspannung betrug 1500, die Expositionsdauer 0,32 sec, die Elektronendichte $7{,}84 \cdot 10^{-10}$. Die Schwärzung fällt also in jenen Teil der Kurve, auf der die Röntgenstrahlen nach der gemachten Hypothese kaum bemerkbar sind, wo wir also nahezu reine Elektronenschwärzung haben. d ist die Dicke der photographischen Schicht. Man erkennt deutlich, daß die geschwärzte Schicht sich nur auf eine Dicke von 2—3 Körnern erstreckt. Die vereinzelten Silberkörner, die sich in tieferen Lagen finden, sind über die ganze

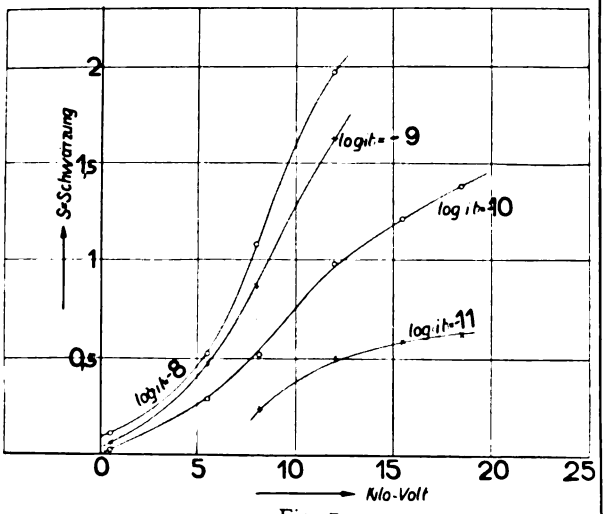


Fig. 7.

Platte, auch die nicht exponierten Stellen, verteilt. Sie bilden den chemischen Schleier. Fig. 3 zeigt eine Serie solcher Schnitte.

Die Aufnahmen wurden mit wachsender Exposition bei 1500 Volt Kathodenspannung hergestellt.

Man sieht deutlich, wie bei starker Exposition, also großem $i \cdot t$ die Dicke der geschwärzten Schicht zunimmt.

Noch deutlicher ist das auf Fig. 4, 5 und 6.

Die Aufnahmen mit großer Dicke der Schwärzung entsprechen den Teilen der Kurven, auf denen die Röntgenstrahlenwirkung vorherrscht.

In Fig. 7 haben wir die Abhängigkeit der Schwärzung von der Kathodenspannung für bestimmte Werte von $\log i \cdot t$ dargestellt. Diese Kurven sind teils aus der Kurventafel (1), teils durch Aufnahmen auf einer Platte bei konstant gehaltenem $i \cdot t$ und variierter Kathodenspannung gewonnen.

Nun muß ich noch über ein eigentümliches Phänomen, das bei hohen Werten von $i \cdot t$, also bei starker Schwärzung mit großer Regelmäßigkeit auftritt, berichten.

Fig. 8 zeigt in 16facher Vergrößerung die von Elektronenstrahlen geschwärzte Stelle einer photographischen Platte.

Die betreffende Kathodenspannung betrug 5500 Volt, $\log i \cdot t = 4{,}38 - 10$ Amp. · sec. Zu bemerken ist, daß bei allen Messungen auf der photographischen Schicht eine etwa 2 mm starke Messingplatte auflag, in die rechteckige Löcher eingeschnitten waren. Die Größe dieser Löcher betrug in diesem Falle $1{,}6 \cdot 3{,}5$ mm^2. In der Mitte des geschwärzten Feldes sieht man einen dunklen Kern, und am Rande des Feldes stark geschwärzte Streifen, die unter die bedeckende Messingplatte hinuntergehen. Die Struktur des Kerns ist noch besser bei stärkerer Vergrößerung auf Fig. 9 zu sehen. Auffällig ist die ausgesprochene Regelmäßigkeit.

Wenn man die Löcher der bedeckenden Messingplatte kleiner und kleiner wählt, nimmt die Ausdehnung des Kerns ab und verschwindet schließlich. Man könnte wohl an Beugungserscheinungen denken, doch möchten wir auf Klärungsversuche verzichten, bis wir, wie wir beabsichtigen, planmäßige Versuche zur Klärung dieser Frage ausgeführt haben.

Schließlich sprechen wir noch der Gesellschaft der Freunde der Aachener Hochschule für die finanzielle Unterstützung bei dieser Arbeit unseren besten Dank aus.

C. Ramsauer und R. Kollath[1]) (Berlin), Über den Wirkungsquerschnitt der Edelgasmoleküle gegenüber Elektronen unterhalb 1 Volt. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Wir haben uns die Aufgabe gestellt[2]), den Verlauf der Wirkungsquerschnittskurven für die Edelgase unter 1 Volt bis zu möglichst geringen Elektronengeschwindigkeiten herab quantitativ und einwandfrei festzustellen. Die Hauptschwie-

1) Vorgetragen von C. Ramsauer.

2) Die ausführliche Veröffentlichung wird gleichzeitig den Annalen der Physik eingereicht, wo namentlich die Auswahl der Methodik und der Vergleich mit den Forschungsergebnissen anderer Autoren eingehender behandelt sind.

Digitized by Google

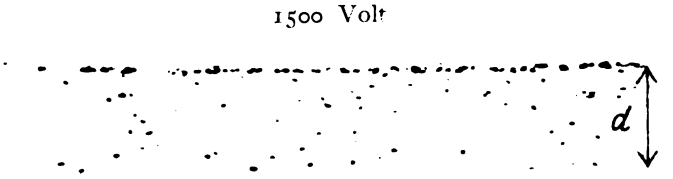
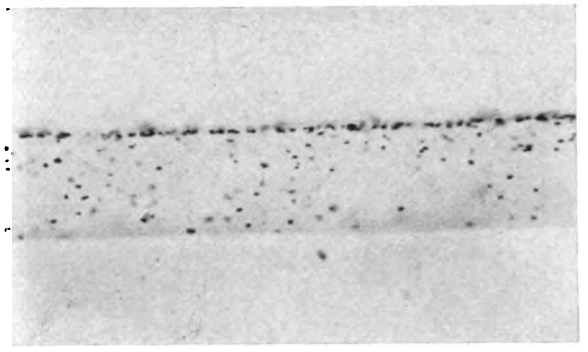
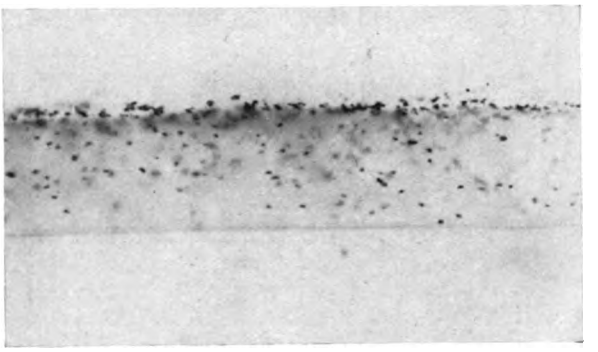


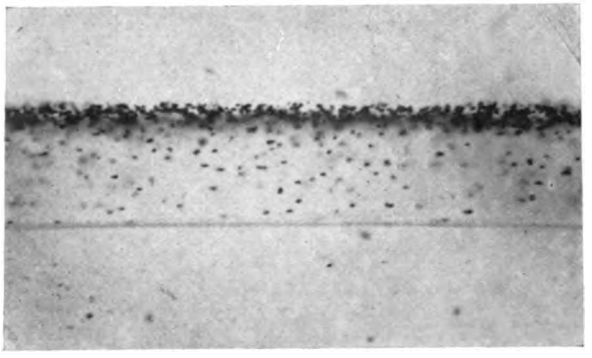
Fig. 2.



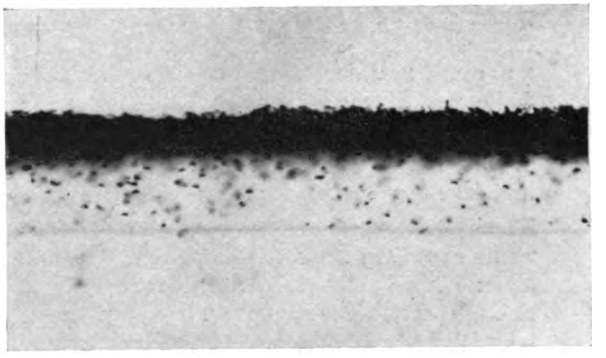
log $it = 0{,}40 - 10$.



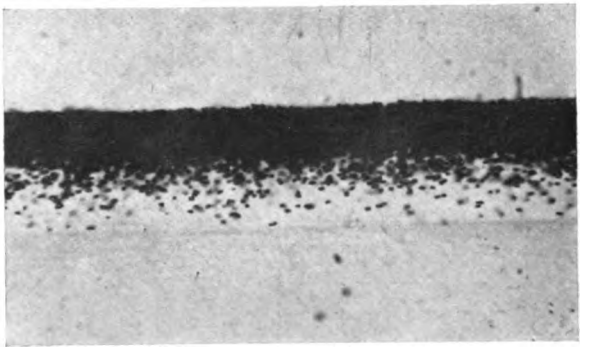
log $it = 2{,}07 - 10$.



log $it = 3{,}36 - 10$.



log $it = 4{,}66 - 10$.



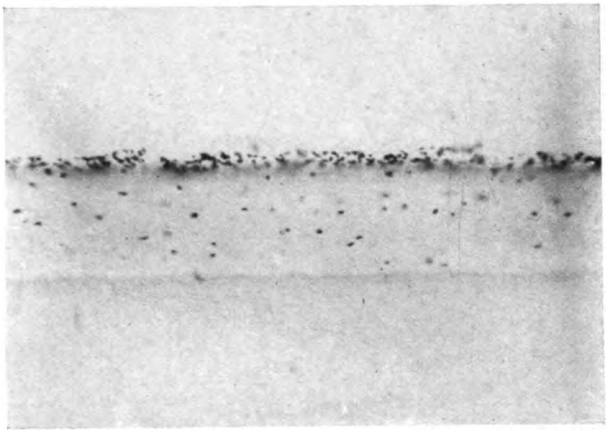
log $it = 5{,}49 - 10$.

Fig. 3.

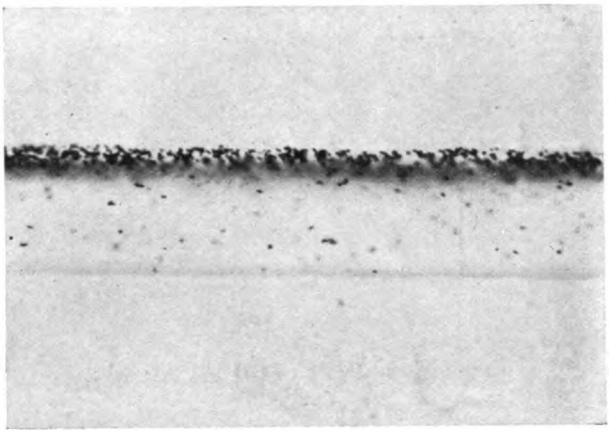
Digitized by Google

Digitized by Google

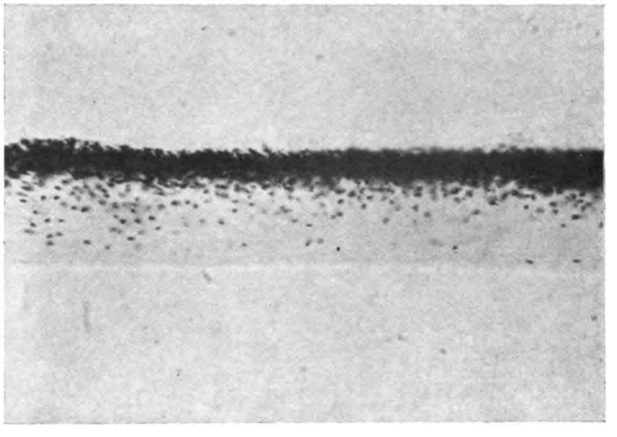
3750 Volt.



$\log it = 1{,}90 - 10.$



$\log it = 3{,}36 - 10.$



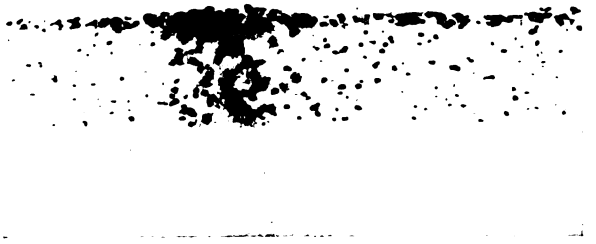
$\log it = 4{,}67 - 10.$

Fig. 4.

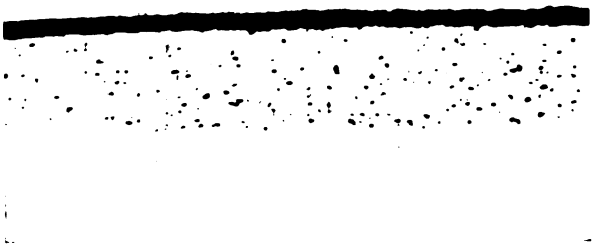
Digitized by Google

Digitized by Google

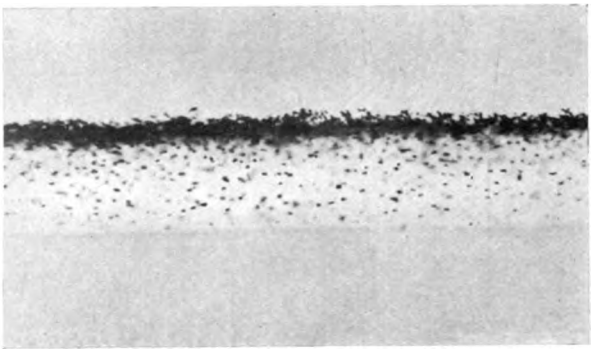
8400 Volt.



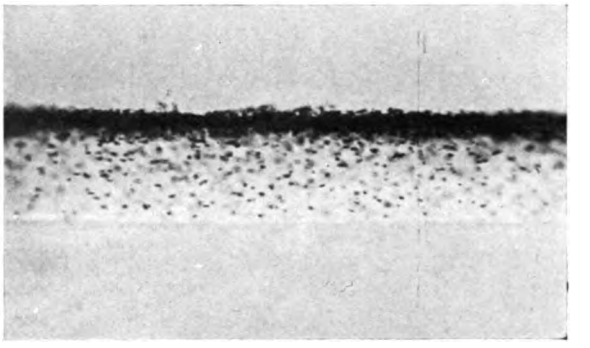
log $it = 0{,}13 - 11.$



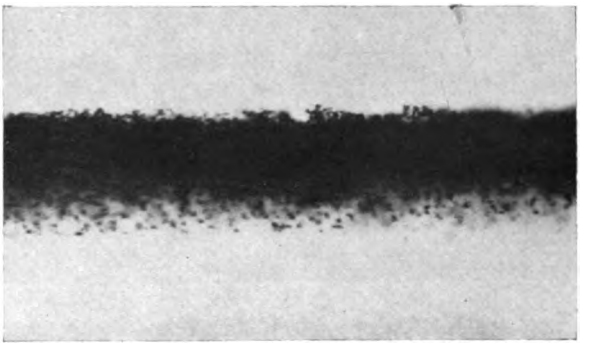
log $it = 0{,}40 - 10.$



log $it = 3{,}37 - 10.$



log $it = 4{,}14 - 10.$



log $it = 5{,}04 - 10.$

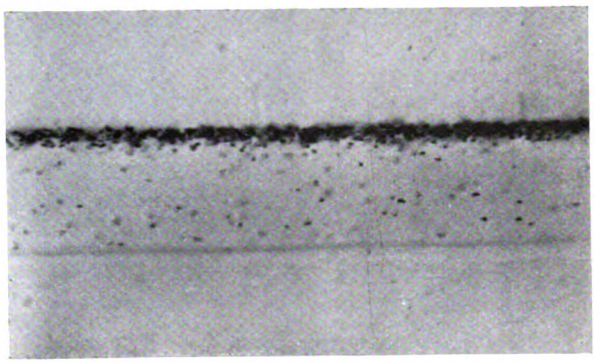
Fig. 5.

Digitized by Google

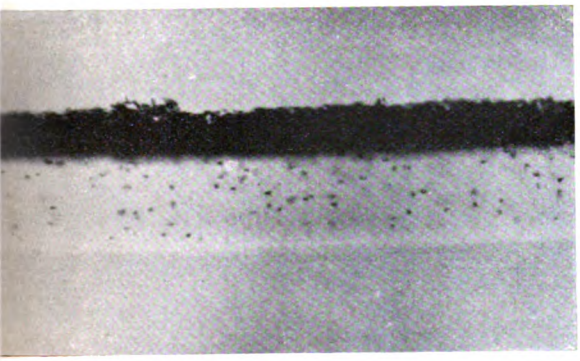
Digitized by Google

16780 Volt.

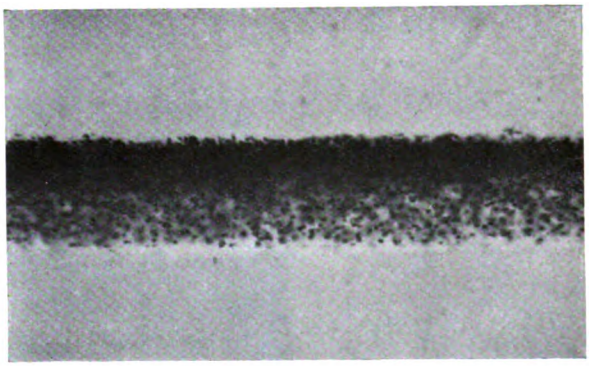
log $it = 0{,}93 - 13$.



log $it = 0{,}31 - 10$.



log $it = 2{,}71 - 10$.



log $it = 4{,}73 - 10$.

Fig. 6.

Digitized by Google

Digitized by Google

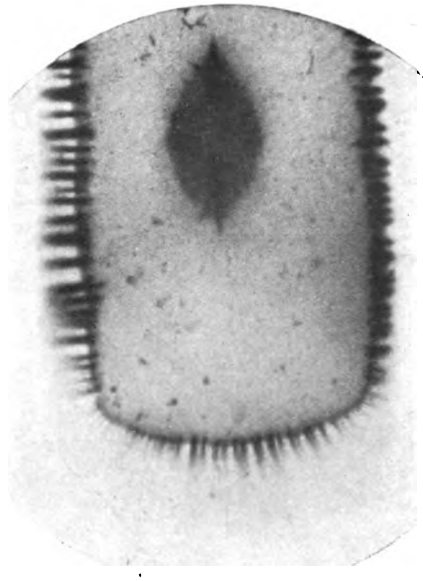


Fig. 8.

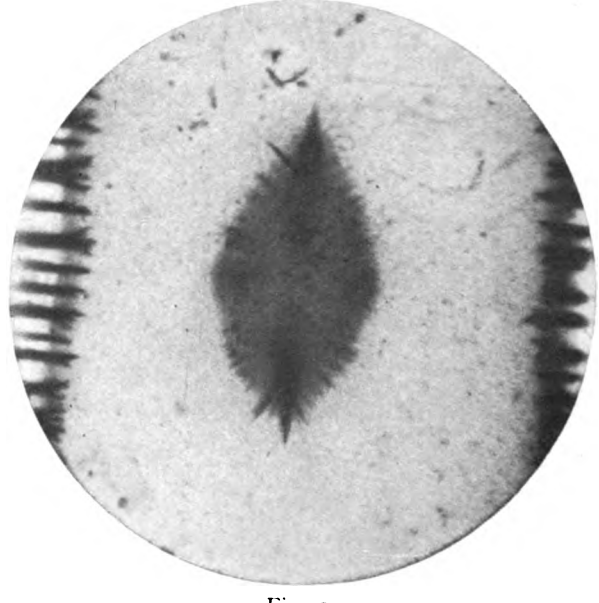


Fig. 9.

Digitized by Google

Digitized by Google

rigkeit liegt in zwei Punkten, nämlich in dem Mangel an Elektronenintensität und in der großen Beeinflußbarkeit langsamer Elektronen durch jede Art störender Kräfte.

Wir haben alle in Frage kommenden Methoden in langwieriger Versuchstätigkeit durchprobiert und haben uns schließlich für die Methode entschieden, welche ich selbst schon bei meinen ersten Versuchen auf diesem Gebiet ausgearbeitet hatte. Ich muß hier so weit auf diese an sich bekannte Methodik eingehen, wie es zum unmittelbaren Verständnis der Versuchsergebnisse erforderlich ist.

Fig. 1 stellt die Versuchsanordnung dar. Die von dem Lichtstrahl L an der Zinkplatte Z ausgelösten Elektronen werden durch ein elektrisches Feld (von außen angelegte Spannung + Kontaktpotential) zwischen Z und der Blende 1 beschleunigt bzw. verzögert. Der durch Blende 1 ausgesonderte Elektronenstrahl wird dann durch ein senkrecht zur Zeichenebene stehendes Magnetfeld auf einer Kreisbahn durch die Blenden 1 bis 7 hindurchgelenkt. Die Blenden 1, 3, 4 und 6 mit der Breite von 2 mm und der Höhe von 10 mm bilden die eigentliche Begrenzung der Kreisbahn, während die Blenden 2, 5 und 7 etwas weiter sind. Eine wesentliche Neuerung besteht darin, daß die Blende 3 verschiebbar gemacht ist und solange verschoben werden kann, bis die Blenden 1, 3, 4 und 6 genau auf einem Kreise liegen.

Es mögen jetzt folgende Bezeichnungen gelten:

q Wirkungsquerschnitt
w Elektronenweg von Z bis Blende 5
W Elektronenweg von Z bis Blende 7
p_1 Druck des Gases beim Versuch 1
p_2 Druck des Gases beim Versuch 2
i_1 Elektronenmenge, die nach Durchlaufung von w in $V+H$ aufgefangen wird } beim Druck p_1
J_1 Elektronenmenge, die nach Durchlaufung von W in H aufgefangen wird } beim Druck p_1
i_2 Elektronenmenge, die nach Durchlaufung von w in $V+H$ aufgefangen wird } beim Druck p_2
J_2 Elektronenmenge, die nach Durchlaufung von W in H aufgefangen wird } beim Druck p_2

Dann ist bekanntlich:

$$q = \frac{2{,}3}{W-w} \cdot \frac{\log \frac{J_1}{i_1} - \log \frac{J_2}{i_2}}{p_2 - p_1}. \qquad (1)$$

In dieser Gleichung hat die Wegdifferenz $W - w$ den konstanten Wert 1,95 cm; die übrigen Werte der rechten Seite müssen durch jedesmalige Messung festgestellt werden.

Bei der Ausführung eines einzelnen Versuches werden zunächst die magnetischen Geschwindigkeitsverteilungskurven, d. h. die Elektronenmengen als Funktion der Spulenstromstärke für die Käfige $V+H$ und den Käfig H aufgenommen.

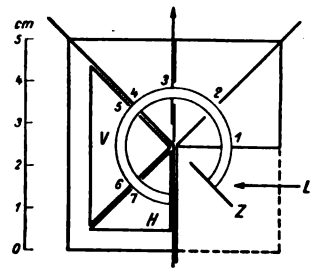


Fig. 1.

Dabei wird die bewegliche Blende 3 solange verschoben, bis diese beiden Kurven möglichst gut übereinstimmen, wodurch der Gang der Messung sehr erleichtert wird (vgl. Fig. 2). Dann wird ein bestimmtes Magnetfeld festgehalten und für dieses Feld, d. h. für eine bestimmte Elektronengeschwindigkeit die Größe i_1, J_1, i_2, J_2 für die Drucke p_1 bzw. p_2 bestimmt. Soweit wie möglich wird hierbei das magnetische Feld im Maximum der magnetischen Geschwindigkeitsverteilungskurve gewählt, doch darf man auch auf ihrem absteigenden Aste messen, da etwaige Formänderungen oder Verschiebungen der Geschwindigkeitsverteilungskurve im Prinzip durch die Zweikäfig-Methode berücksichtigt werden. Aus

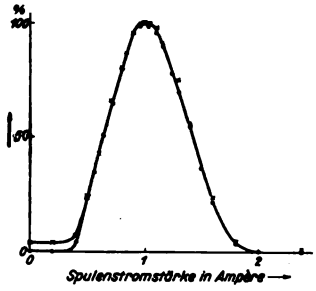


Fig. 2.

den so erhaltenen Werten i_1, J_1, i_2, J_2, aus den zugehörigen Drucken p_1, p_2 und der konstanten Wegdifferenz $W - w$ erhält man dann einen Einzelwert für den Wirkungsquerschnitt q nach obiger Gleichung.

Zum Ausgleich von Versuchsschwankungen ermittelt man zunächst die Verhältnisse $\frac{J_1}{i_1}, \frac{J_2}{i_2}, \frac{J_3}{i_3}$ usw. für die zugehörigen Drucke p_1, p_2, p_3 usw. und trägt die Logarithmen dieser Verhältnisse als Ordinaten über $p_1 - p_1, p_2 - p_1, p_3 - p_1$ usw

Digitized by Google

als Abszissen auf (vgl. Fig. 3). Diese Kurve muß nach Gleichung (1) eine Gerade sein und ergibt das gesuchte mittlere q aus dem tg ihres Neigungswinkels α zu: $q = \mathrm{tg}\,\alpha \cdot \frac{2{,}3}{W - w}$, wobei die Größe der Versuchsschwankungen anschaulich hervortritt.

Wir sind mit unseren Messungen bis 0,45 Volt abwärts unter lediglicher Verwendung der Kur-

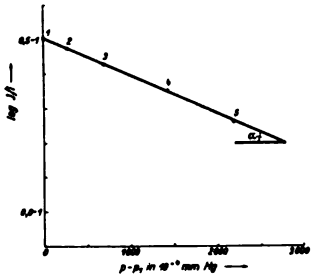


Fig. 3. Druckabhängigkeit des log J/i (Krypton 0,62 Volt).

venmaxima der betreffenden magnetischen Geschwindigkeitsverteilungskurven und bis 0,16 Volt abwärts unter Verwendung des nach kleinen Geschwindigkeiten absteigenden Astes der letzten magnetischen Geschwindigkeitsverteilungskurve[1]) gelangt, wobei wir in letzterem Falle stets oberhalb von 30 Proz. der Maximalhöhe geblieben sind.

Die Beeinflußbarkeit langsamster Elektronen ist so groß, daß die erhaltenen Messungen nur dann von Wert sind, wenn sie bestimmten Kontrollbedingungen genügen. Hauptsächlich ist für jede Messung der Beweis zu erbringen, daß sie

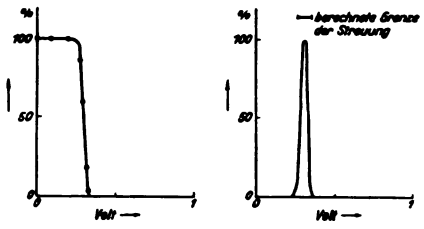


Fig. 4.

nicht durch allzu starke Streuung der Elektronengeschwindigkeit, durch unvorhergesehene Kontaktpotentialdifferenzen oder durch den Einfluß von Dampfresten gefälscht wird.

Geschwindigkeitsstreuung: Die endliche Breite der Spaltblenden bedingt eine gewisse Streuung der Elektronengeschwindigkeit, d. h. zu einem bestimmten Magnetfeld gehört nicht eine streng einheitliche Geschwindigkeit, sondern eine gewisse Geschwindigkeitsstreuung. Maßgebend hierfür ist in erster Linie die Breite der Spalten (2 mm) im Vergleich zum mittleren Radius des Spaltkreises (12,5 mm). Die äußerste Grenze der Geschwindigkeitsstreuung erhält man, wenn man den größtmöglichen und den kleinstmöglichen Kreis durch die Kanten der maßgebenden Blenden legt. Man gelangt auf diese Weise für die Mittelwerte 0,2; 0,6; 1,0 Volt zu den Streuungswerten 0,17—0,23; 0,51—0,70; 0,85—1,17 Volt.

Die Größe der Streuung wird experimentell durch die Aufnahme der Gegenspannungskurven festgestellt. Die beste überhaupt erhaltene Gegenspannungskurve (Fig. 4a) ergibt eine Geschwindigkeitsstreuungskurve in Volt (Fig. 4b), welche bis zu ihren Fußpunkten herunter fast völlig frei von der Beimengung zu langsamer oder zu schneller Elektronen bleibt, beweist also, daß die Versuchsanordnung rein geometrisch richtig arbeitet. Die meist erhaltenen Gegenspannungskurven (vgl. z. B. Fig. 6 untere Reihe) sind in ihrem Anfangs- und Endverlauf verwaschener,

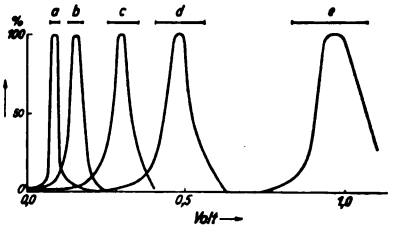


Fig. 5.

vermutlich infolge von Reflexionen und Dampfeinflüssen, und ergeben Streuungskurven (Fig. 5a, b, c, d), welche in ihren Fußregionen merkliche Beimengungen anderer Geschwindigkeiten zeigen, in ihren Hauptteilen aber ebenfalls einwandfrei erscheinen (Fig. 5e ist einer in Fig. 6 nicht wiedergegebenen Gegenspannungskurve entnommen). Die Abnahme der Geschwindigkeitsstreuung mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit, welche durch die geometrischen Verhältnisse gefordert wird, wird also tatsächlich auch experimentell erreicht. Wir legen auf diesen Nachweis besonderen Wert, da man gefühlsmäßig bei den so leicht beeinflußbaren langsamsten Elektronen eine mit abnehmender Geschwindigkeit stark zunehmende Geschwindigkeitsstreuung erwarten würde.

Übrigens liegen die Magnetfelder, für welche die Kurven *a*, *b* und *c* der Fig. 5 aufgenommen sind, bereits auf dem absteigenden Ast der magnetischen Geschwindigkeitsverteilungskurve, ohne daß hierdurch die Geschwindigkeitsstreuung gegenüber Kurve *d* und *e*, welche dem Maximum der betreffenden magnetischen Geschwindigkeitsverteilungskurven entsprechen, ungünstig beeinflußt wird.

1) Mit genügender Intensität.

Digitized by Google

Kontaktpotentialdifferenzen: Durch eine Untersuchung von W. Ende[1]) ist gezeigt worden, daß gleichartiges Material bei richtiger Behandlung (z. B. bei Schabung und bei Reinigung mit dem Sandstrahlgebläse, nicht aber bei Behandlung mit Schmirgelpapier) auch für längere Zeit zwischen seinen Einzelteilen keine Kontaktpotentialdifferenzen über 0,05 Volt entwickelt. Unser Meßkästchen wurde aus Messingblech hergestellt, welches von Zeit zu Zeit in seinen Einzelteilen unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln frisch geschabt wurde. Außerdem war dafür gesorgt, daß dieses frisch geschabte Kästchen niemals mit Quecksilberdämpfen in Berührung kommen konnte, da wir die Erfahrung gemacht hatten, daß Zutritt von Quecksilberdämpfen merkliche Kontaktpotentialdifferenzen hervorrufen kann.

Zum Beweis für das Fehlen von Kontaktpotentialdifferenzen und gleichzeitig zum Beweis für die Einwandfreiheit der magnetischen Bedingungen wurde von jeder größeren Meßreihe die Übereinstimmung zwischen der magnetisch und der elektrostatisch gemessenen Geschwindigkeit geprüft, indem die dem konstant gehaltenen Magnetfeld entsprechende Geschwindigkeit verglichen wurde mit dem Verlauf der Gegenspannungskurve im Käfig $V + H$ bzw. H. Es zeigten sich hierbei entsprechend der Tatsache, daß die Verhältnisse bei der Reinigung und Zusammensetzung unseres Käfigs doch wesentlich komplizierter lagen als bei der Endeschen Arbeit, häufiger Unstimmigkeiten, so daß die recht umständliche Reinigung reichlich oft wiederholt werden mußte. Aus diesem Grunde wurde das Auftreten von kleineren Kontaktpotentialdifferenzen im hintersten Käfig allein, d. h. ein kleiner Widerspruch zwischen der magnetisch gemessenen und der elektrostatisch gemessenen Geschwindigkeit für H mit in Kauf genommen, da diese Unstimmigkeit durch Anlegung einer entsprechenden Gegenspannung ausgeglichen werden kann; dagegen wurde auf die scharfe Übereinstimmung der beiden Geschwindigkeitsmessungen für die Käfige $V + H$ entscheidender Wert gelegt, da sonst eine in V bestehende Kontaktpotentialdifferenz die Messung für H wesentlich fälschen könnte. Die Fig. 6 gibt das Beispiel einer solchen Kontrolle wieder. Die obere Reihe zeigt völlige Übereinstimmung zwischen den beiden Geschwindigkeiten, die untere Reihe zeigt eine Differenz von etwa 0,07 Volt, die durch Anlegung einer entsprechenden Gegenspannung an H leicht ausgeglichen werden kann, aber auch ohne diesen Ausgleich die Resultate nicht merklich fälschen würde, wie unmittelbar aus dem Verlauf der Gegenspannungskurven hervorgeht.

1) Physik. Zeitschr. **30**, 477, 1929.

Das angeführte Beispiel stellt übrigens schon ein Extrem dar, im allgemeinen überschritt die Differenz auch für den Käfig H nicht den Wert von 0,05 Volt.

Derartige Kontrollen wurden vor jeder großen Meßreihe angestellt und während der Messungen von Zeit zu Zeit wiederholt. Der einwandfreie

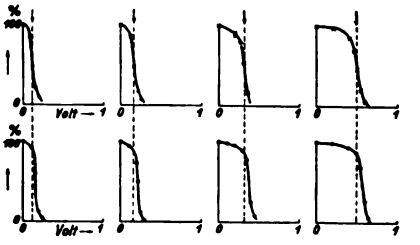


Fig. 6.

Zustand hielt hierbei im Durchschnitt etwa 10 Tage an, dann begannen Unstimmigkeiten aufzutreten und machten eine frische Schabung aller Käfigflächen notwendig.

Dampfreste: Trotz intensivster Kühlung ist die Entwicklung von Dampf aus den Dichtungsmaterialien unvermeidlich, da bei den sonstigen Anforderungen an die Apparatur völlige Glasdichtung ausgeschlossen war. Diese Reste spielen jedoch nicht an sich, sondern nur dann eine Rolle, wenn sie sich zwischen zwei zu vergleichenden Messungen ändern, es ist also für jede Messung nachzuweisen, daß eine derartige Änderung nicht eingetreten ist. Dies geschieht am einfachsten in der Art, daß man für jeden zu

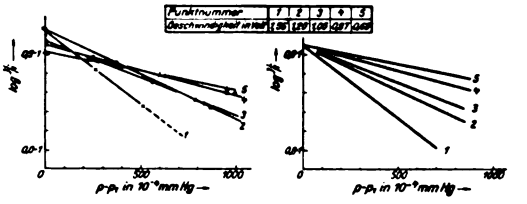


Fig. 7a und b. Wirkungsquerschnitt von Krypton in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit.

bestimmenden Wirkungsquerschnittspunkt mindestens 3, meistens 4 oder mehr verschiedene Gasdrücke benutzt und das Zutreffen der Gleichung 1 graphisch prüft (vgl. Fig. 3). Falls hierbei die Verbindung der einzelnen Kurvenpunkte tatsächlich eine Gerade ergibt, so ist damit bewiesen, daß der Dampfrest während der ganzen Versuchsreihe konstant geblieben ist, daß also das gefundene q durch den Dampfrest nicht beeinflußt wird und lediglich dem Wirkungsquerschnitt des untersuchten Gases entspricht.

Versuchsergebnisse. Bei allen folgenden Ergebnissen sind die Vorbedingungen der vorhergehenden Abschnitte, d. h. die Freiheit von grö-

Digitized by Google

ßeren Geschwindigkeitsstreuungen, die Freiheit von Kontaktpotentialeinflüssen und die Freiheit vom Dampfeinflüssen experimentell geprüft und erfüllt.

Die Meßpunkte der Wirkungsquerschnittskurven sind sämtlich aus graphischen Darstellungen entsprechend Fig. 3 gewonnen. Größere Meßreihen sind in den Fig. 7a, 8a als Beispiel des Meßverfahrens und der Meßgenauigkeit unmittelbar wiedergegeben. Das Verhältnis J_1/i_1 und damit der Anfangswert jeder Geraden sinkt

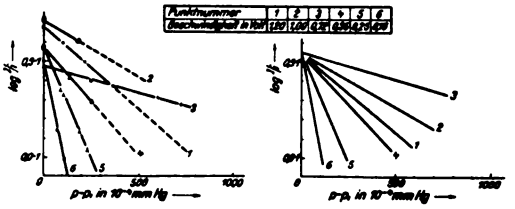


Fig. 8a und b. Wirkungsquerschnitt von Xenon in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit.

hierbei mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit aus leicht einzusehenden elektrostatisch-geometrischen Gründen, außerdem kann der Einfluß der Dampfreste auf J_1/i_1 von einer Versuchsgeraden zur anderen etwas verschieden sein, ohne daß dadurch die allein maßgebende Neigung der Geraden beeinflußt wird. Dieser Dampfeinfluß tritt deutlich in Fig. 8a zutage, wo die Kühlung für die Geraden 1 und 3 weniger wirksam war (feste Kohlensäure in Alkohol: — 78°) als für die Geraden 2, 4, 5, 6 (Petroläther-schmelze: — 140°).

In den Fig. 7b, 8b sind die Anfangspunkte der Geraden willkürlich auf einen Punkt gelegt, wodurch man eine einfache Übersicht über den Gang des Wirkungsquerschnitts mit der Elektronengeschwindigkeit unmittelbar aus den Versuchsergebnissen heraus erhält. Man erkennt deutlich den Abfall der Kryptonkurve zwischen 1,56 und 0,69 Volt und den Wiederanstieg der Xenon-Kurve zwischen 0,72 und 0,36 Volt.

Wir gelangen jetzt zu den Wirkungsquerschnittskurven der einzelnen Gase.

Helium: Probe 1: Gesellschaft für Lindes Eismaschinen[1]); 99,5 Proz. *He* und 0,5 Proz. *Ne*. Probe 2: Griesheim Elektron; 100 Proz. *He* (spektralrein) (vgl. Fig. 9).

Helium hat uns wesentlich größere Schwierigkeiten gemacht wie die nachfolgenden Edelgase. Der Lauf der Kurve ist im wesentlichen horizontal, zeigt aber Hebungen und Senkungen, die prozentual zu wenig von dem mittleren Niveau abweichen, um quantitativ bestimmt werden zu können. Wir haben zunächst den Kurvenverlauf von verhältnismäßig hohen Geschwindigkeiten her bis 0,45 Volt abwärts unter Benutzung der Maxima der magnetischen Geschwindigkeitsverteilungskurven und unterhalb 0,45 Volt durch Benutzung der aufeinanderfolgenden Punkte des abfallenden Astes der letzten magnetischen Geschwindigkeitsverteilungskurve festgelegt, genau in der gleichen Weise wie bei allen folgenden Kurven. Wir haben den

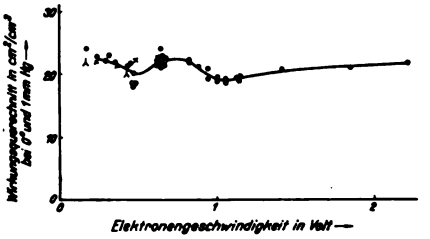


Fig. 9.

Verlauf unterhalb 0,45 Volt aber außerdem noch durch 2 Versuchsreihen nachgeprüft, für deren Einzelwerte jedesmal die analogen Punkte des abfallenden Astes einer passend gewählten magnetischen Geschwindigkeitsverteilungskurve benutzt sind, d. h. alle ×× Werte entsprechen 50 Proz., alle ⅄⅄ Werte 33 Proz. des Maximums der zugehörigen magnetischen Geschwindigkeitsverteilungskurve. Auf diese Weise wollten wir einen etwaigen systematischen Fehler unterhalb 0,45 Volt vermeiden, der in vielleicht unbekannt gebliebener Weise dadurch hätte bedingt sein können, daß in der Regel um so tiefer liegende Punkte der magnetischen Geschwindigkeitsverteilungskurve benutzt werden müssen, je kleinere Elektronengeschwindigkeiten untersucht werden sollen. Als Resultat haben wir jedoch keine systematische Abweichung sondern nur eine allgemeine Streuung (bis zu 10 Proz. um den Mittelwert) erhalten. Durch alle diese Punkte haben wir dann eine ausgleichende Kurve gelegt, deren Verlauf im einzelnen unsicher bleiben muß, deren Charakter wir aber für reell halten. Der gleiche Kurvencharakter hat sich auch bei anderen hier nicht wiedergegebenen Versuchsreihen gezeigt, außerdem wird das Maximum bei 0,76 Volt nochmals durch eine qualitative Methode (vgl. den Schluß des Vortrages) bestätigt.

Neon. 2 Proben; Linde; beide 99 Proz. *Ne* + 1 Proz. *He* (vgl. Fig. 10).

Die Kurve senkt sich stetig bis zu einer Elektronengeschwindigkeit von 0,16 Volt herunter.

Argon, *Krypton*, *Xenon*. Sämtliche Proben stammen von Linde; 2 Proben; 99,5 Proz. A + 0,5 Proz. N_2. Krypton; 2 Proben; 98 Proz. *Kr*

1) Wir möchten der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.G. Höllriegelskreuth, auch an dieser Stelle unseren besten Dank für das große Entgegenkommen aussprechen, daß sie uns seit Beginn dieser Arbeit stets bewiesen hat.

Digitized by Google

+ 2 Proz. *Xe*. Xenon; 1 Probe; 95 Proz. *Xe* + 5 Proz. *Kr* (vgl. Fig. 11, 12, 13).

In Fig. 14 sind die Kurven für Argon, Krypton und Xenon nochmals zum gegenseitigen Vergleich

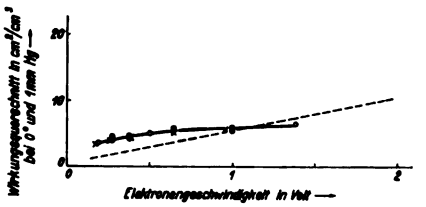


Fig. 10.

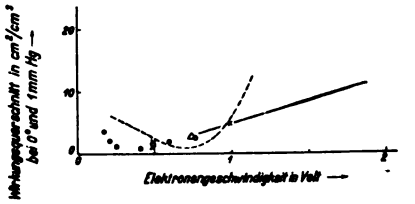


Fig. 11. Wirkungsquerschnitt von Argon in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit.
●: 1. Probe; ×: 2. Probe; △: Ramsauer 1920; ——: Ramsauer, Brüche; — —: Rusch.

unter Fortlassung der Meßpunkte zusammengestellt. Die drei schweren Edelgase steigen also nach kleinen Elektronengeschwindigkeiten hin wieder an in der Reihenfolge *Xe*, *Kr*, *Ar*; dabei zeigt auch die Steilheit des Abstiegs und Wieder-

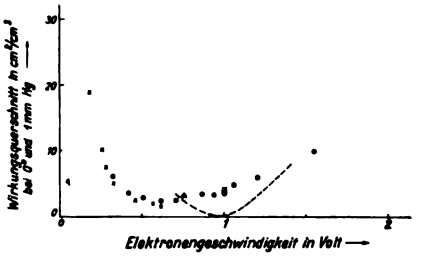


Fig. 12.

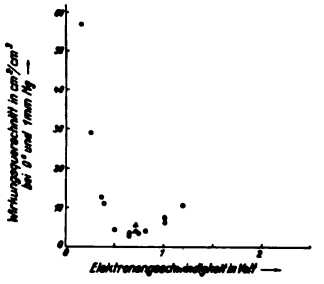


Fig. 13.

anstiegs sowie die Schärfe des Minimums den gleichen Gang von *Xe* zu *Ar*. Auffallend ist nur, daß die *Kr*-Kurve etwas unter die *Ar*-Kurve hinuntertaucht. Wir haben diesen gegenseitigen Verlauf, der sich zunächst bei Benutzung schon bekannter Werte für *Ar* ergeben hatte, durch einen besonderen Versuch unter ganz gleichen Verhältnissen nochmals nachgeprüft und als reell bestätigt gefunden.

In Fig. 15 ist noch einmal der Kurvenverlauf der schweren Edelgase unterhalb 1 Volt mit dem bekannten Kurvenverlauf oberhalb 1 Volt zu einer

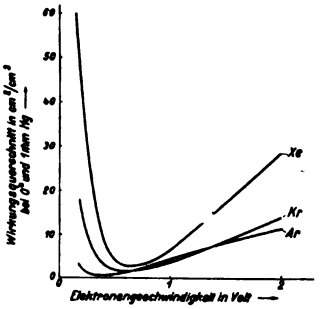


Fig. 14.

Gesamtdarstellung zusammengefaßt, wobei in Übereinstimmung mit den früheren Arbeiten $\sqrt{\text{Volt}}$ als Abszisse gewählt ist. Der Anschluß unserer neuen Kurven an die älteren Messungen ist widerspruchslos, wie bei der prinzipiellen Gleichheit der benutzten Methoden kaum anders zu erwarten war. Denkbar ist, daß sich auch

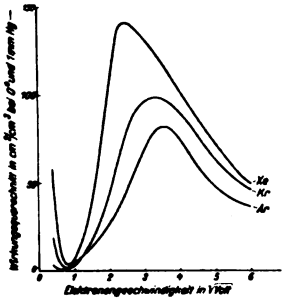


Fig. 15.

Neon diesem Bild in der Weise einfügt, daß sein Minimum bei der geringsten Elektronengeschwindigkeit liegt, wie es der bekannten Lage seines Maximums nach (25,2 Volt) dem allgemeinen Gang in der Lage der Maxima und Minima entsprechen würde. Die Extremwerte dieser Kurven mögen auch zahlenmäßig in Tabellenform wiedergegeben werden. Eingetragen sind die Abszissen der Minima in Volt und die Minimalwerte der Wirkungsquerschnitte im Maße des gaskinetischen Querschnittes, außerdem sind aus früheren Arbeiten die Lagen der Maxima und die Maximalwerte der Wirkungsquerschnitte in analoger Form hinzugefügt. Als gaskinetische Querschnitte sind hierbei die Werte $Q_{t\,\text{Korr}}$ aus Landolt-Börnstein 1923 benutzt.

Digitized by Google

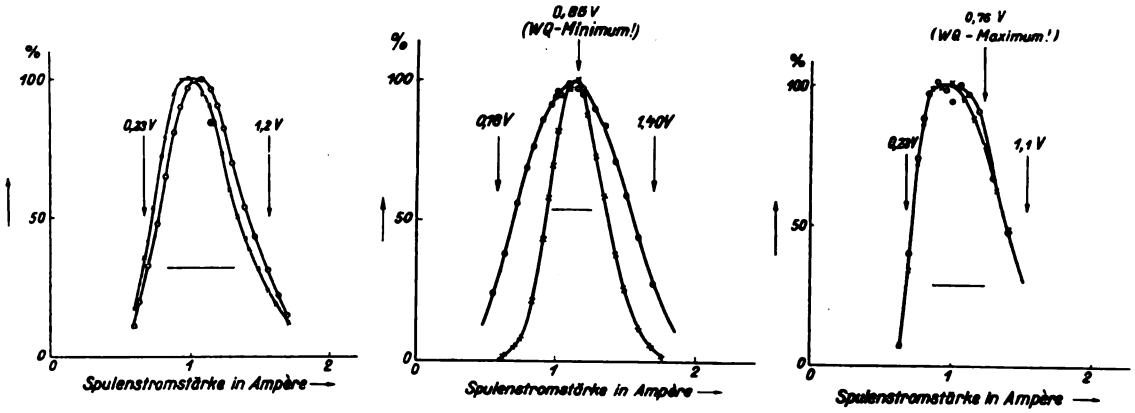


Fig. 16a—c. Einwirkung des Gaseinlasses auf die magnetischen Geschwindigkeitsverteilungskurven.
●: Vakuum; ×: Xenon bei $350 \cdot 10^{-4}$ mm *Hg*. ●: Vakuum; ×: Helium bei $103 \cdot 10^{-4}$ mm *Hg*.

Gas	Lage in Volt		Größe vergl. mit Q_t Korr	
	Minimum	Maximum	Minimal-wert	Maximal-wert
Argon	0,37	13,2	0,02	3
	*0,7		*0,04	
Krypton	0,60	11,3	0,06	3
	*1,1		*0,00	
Xenon	0,65	6,4	0,0	4
	*(1,1—1,5)			

* M. Rusch, 1925.

In dieser Tabelle sind auch die entsprechenden Werte aus der Arbeit von M. Rusch[1]), der bisher einzigen direkten Untersuchung des Wirkungsquerschnitts in dem Geschwindigkeitsbereich von 1—0 Volt, zum Vergleich eingetragen. Diese Werte weichen wesentlich von den unsrigen ab, doch bleibt Herrn Rusch das Verdienst, die Tatsache des Wiederanstieges für *Ar* und *Kr* als erster nachgewiesen zu haben.

Zum Schluß möchte ich noch über eine Bestätigung unserer Versuchsergebnisse durch eine einfache qualitative Methode berichten, die ich schon bei meiner ersten Arbeit über den Wirkungsquerschnitt gelegentlich benutzt habe[2]) und die dann später durch Herrn Brüche weiter ausgebildet worden ist[3]).

Fig. 16a gibt die magnetische Geschwindigkeitsverteilungskurve in Neon für den Druck 0 und den Druck 520/10000 mm *Hg* wieder, wobei die Gaskurve, deren absolute Höhe an sich nur bis zu der horizontalen Marke reicht, auf die gleiche Höhe mit der Vakuumkurve gebracht ist. Setzt man voraus, daß die lichtelektrische Geschwindigkeitsverteilung bei Einlaß des Neons die gleiche geblieben ist, was tatsächlich für alle Edelgase zutrifft, so kann die gleichmäßige Verschiebung der ganzen Gaskurve nach kleinen Elektronengeschwindigkeiten hin nur die Bedeutung haben, daß der Wirkungsquerschnitt des Neons mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit stetig abfällt.

Die Gaskurve für Xenon (Figur 16b) bestätigt durch ihre beiderseitige Verschmälerung bei gleichbleibender Lage ihres Maximums, daß an der Stelle des Pfeiles, also bei 0,65 Volt, ein ausgeprägtes Minimum der Wirkungsquerschnittskurve liegt; auch die größere Steilheit der Wirkungsquerschnittskurve nach kleinen Geschwindigkeiten hin tritt deutlich hervor.

Die Gaskurve für Helium (Fig. 16c) zeigt, daß der Verlauf der Wirkungsquerschnittskurve für *He* im wesentlichen horizontal ist, doch tritt das Hauptmaximum bei $0{,}7_6$ Volt auch hier deutlich hervor.

Alles in allem ist die Übereinstimmung dieser qualitativen Methode mit unseren Meßergebnissen so gut, wie man irgend erwarten kann.

1) Physik. Zeitschr. **26**, 748, 1925.
2) Ann. d. Phys. **64**, 535, 1921 ff.
3) Ann. d. Phys. **82**, 912, 1927.

V. F. Hess und O. Mathias (Graz), Neue Registrierungen der kosmischen Ultrastrahlung auf dem Sonnblick (3100 m).

Nachdem Beobachtungen der Verfasser im September 1927 auf dem Sonnblick mit einem allseits mit 7 cm Eisen gepanzerten Kolhörsterschen Strahlungsapparat keine Bestätigung der Existenz einer sternzeitlichen täglichen Periode der kosmischen Ultragammastrahlung gebracht hatten und auch die Beobachtungen von G. Hoffmann und F. Lindholm, E. Steinke und von F. Lindholm auf Muottas Muraigl nach mit der großen Hochdruck-Apparatur Hoffmanns zu ähnlichen Ergebnissen geführt haben, so schien es noch wünschenswert, zu untersuchen, ob die seinerzeit von Kolhörster, v. Salis und Büttner gefundenen täglichen Schwankungen etwa

Digitized by Google

größtenteils von dem weicheren Anteil der Strahlung verursacht sei. Ferner sollten die unregelmäßigen, oft länger dauernden Schwankungen der Ultragammastrahlung, für welche A. Corlin die Bezeichnung „Schwankungen zweiter Art" geprägt hat, durch parallele Beobachtungen an mehreren gleichartigen Apparaten näher untersucht werden. Die Existenz dieser Schwankungen ist sowohl durch die Beobachtungen auf Muottas Muraigl als auch durch unsere Beobachtungen am Sonnblick und in Graz aus dem Jahre 1927 außer Zweifel gestellt.

Um subjektive Ablesefehler gänzlich auszuschalten und die Meßgenauigkeit zu steigern, wurden von den Verfassern Registrierapparate konstruiert, welche an jedem Kolhörsterschen oder Wulfschen Strahlungsapparate aufsteckbar und auch sonst für die Registrierung der Ausschläge jeder Art von Fadenelektrometern anwendbar sind. Gegenüber dem Kolhörsterschen Registrierapparat haben die neuen Registrierer verschiedene erhebliche Vorzüge; eine ausführlichere Beschreibung der neuen Registrierer erschien in Nr. 16 der Physikalischen Zeitschrift (15. August 1929). Die Registrierer wurden an zwei Kolhörsterschen und einem Wulf-Kolhörsterschen Strahlungsapparat montiert; die Belichtung erfolgte stündlich durch automatische Kontaktgebung mittels einer auf Sternzeit regulierten Pendeluhr.

Alle drei Apparate waren von der Firma Günther & Tegetmeyer, Braunschweig über unseren Wunsch mit eingebauten Aneroiden und Thermometern versehen, um jederzeit die Dichtung der Ionisationskammer prüfen zu können.

Zwei von den Apparaten wurden nur seitlich und nach unten (gegen die Erdstrahlung) durch einen 7 cm dicken Eisenpanzer abgeschirmt, blieben also nach oben unabgeschirmt und fähig, auch Strahlen zu empfangen, die nur 3 mm Zink (bzw. Eisen) zu durchdringen vermögen. Der dritte Apparat wurde, wie im Jahre 1927, allseitig mit dem 7 cm dicken Eisenpanzer umgeben. Die erste Reihe von Registrierungen auf dem Sonnblickgipfel wurde vom 1. Juli bis 3. Aug. 1929 von den Herren R. Steinmaurer und A. Reitz durchgeführt. Von Ende September 1929 an wird mit einem der drei Apparate durch ein ganzes Jahr hindurch die Strahlung weiter registriert werden.

Da zur Zeit die Registrierstreifen noch nicht vollständig ausgewertet sind und die Bearbeitung der Ergebnisse noch einige Zeit erfordern wird, so können numerische Resultate derzeit noch nicht mitgeteilt werden.

Doch sei erwähnt, daß zwei nebeneinanderstehende, gegen Erd- und Umgebungsstrahlung durchaus geschützte Strahlungsapparate durchaus nicht ganz parallel laufenden Gang zeigen. Die Abweichungen zeigen sich auch in den Halbtagsmitteln, was auch aus noch unveröffentlichten Parallelmessungen in Graz vom Jahre 1928 hervorgeht. Jedenfalls sind diese Abweichungen sehr bemerkenswert.

Die Verfasser schlagen vor, man möge sich endlich auf eine einheitliche Benennung der Strahlung einigen. An Stelle der von Hess früher vorgeschlagenen Bezeichnung „Ultragammastrahlung" wird die Bezeichnung „Ultrastrahlung" empfohlen, welche auch der Möglichkeit Rechnung trägt, daß ein Teil dieser Strahlung sich als Korpuskularstrahlung erweisen sollte, wie dies z. B. die neuesten Zählversuche von W. Bothe und W. Kolhörster nahelegen. Die Bezeichnung „Höhenstrahlung" wird als nicht in fremde Sprachen übersetzbar und auch sonst nicht treffend abgelehnt, ebenso die wenig glücklichen, zu unbestimmten Bezeichnungen „Weltraumstrahlung", „kosmische Strahlung" (cosmic radiation), „Rayonnement Ultra X" und „penetrating radiation".

E. Steinke (Königsberg i. Pr.), Neue Untersuchungen über die durchdringende Heßsche Strahlung.

Die zeitlichen Intensitätsänderungen der durchdringenden Heßschen Strahlung haben in den letzten Jahren den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gebildet, ohne daß es bisher möglich gewesen wäre, Übereinstimmung in den Ergebnissen der verschiedenen Forscher zu erzielen. Ich möchte Ihnen nun heute über einige neue Messungen von mir berichten, welche hierin klärend wirken dürften und besonders die Frage nach dem sternzeitlichen Verlauf der Schwankungen in einem neuen Lichte erscheinen lassen.

Bekanntlich hat Herr Kolhörster[1]) nach mehreren Expeditionen ins Hochgebirge besonders aus seinen im Sommer 1926 auf dem Mönch und der Jungfrau durchgeführten Messungen die Überzeugung gewonnen, daß die Höhenstrahlung gewissen sternzeitlichen Schwankungen unterliegt — eine Auffassung, der sich auch Herr Büttner[2]) nach Messungen in etwas geringeren Höhen angeschlossen. Auch im Meeresniveau sollten diese Schwankungen nachweisbar sein und dort ca. 10 bis 15 Proz. Amplitude haben. Demgegenüber zeigten Registrierungen im Meeres-

1) W. Kolhörster und G. v. Salis, Sitzungsber. der preuß. Akad. d. Wiss. **11**, 92, 1927.

2) K. Büttner, Zeitschr. f. Geophysik, Jahrg. 3, Heft 4, S. 161, 1927.

Digitized by Google

niveau von Herrn Hoffmann[1]) — allerdings hinter 10 cm Blei keine periodischen Schwankungen derartiger Größe und auch ich[2]) mußte nach meinen im November 1926 durchgeführten Registrierungen das Vorhandensein solch großer periodischen Schwankungen der durchdringenden Strahlung im Meeresniveau bestreiten. Dabei legte ich das Hauptgewicht auf die Größe oder besser gesagt Kleinheit der bei mir noch übrig bleibenden Schwankungen, die nur noch innerhalb $\pm$ 1 Proz. lagen, und dann darauf, daß auch bei Abschirmung mit bis zu 60 cm Blei die Stundenwerte noch ebenso schwankten wie ohne Abschirmung. Das erstere mußte ich damals tun, weil zur Zeit meiner Veröffentlichung die genauen Kurven von Herrn Kolhörster und auch Herrn Büttner noch nicht vorlagen. Offen blieb dabei, wie auch damals ausdrücklich betont, die Frage nach eventuellen sternzeitlichen Schwankungen von geringerer Größe und die Möglichkeit ihres Auftretens in größerer Höhe.

Zur Klärung dieser Frage wurde bekanntlich von Herrn Hoffmann seine außerordentlich genaue umfangreiche Hochdruckregistrierapparatur geschaffen[3]). Das Ergebnis ihrer sich über nunmehr fast 2 Jahre erstreckenden Registrierungen dürfte Ihnen bekannt sein: sternzeitliche Schwankungen der Heßschen Strahlung, selbst von der Größe einiger Promille, haben sich damit auch in der Höhe von 2500 m nicht nachweisen lassen. Eine vor kurzem erschienene Arbeit von Herrn Lindholm[4]) bestätigt dies noch einmal ganz besonders. So klafft hier zwischen zwei Ansichten oder besser gesagt zwischen den Ergebnissen von Messungen, die alle mit großer Sorgfalt ausgeführt sind, ein Widerspruch, der unüberbrückbar scheint.

Ich betonte erst, daß ich bei meinen Schwankungsmessungen im November 1926 das Hauptgewicht auf die Kleinheit der bei mir noch verbleibenden Schwankungen legen mußte. Als dann nach meiner Veröffentlichung die Schwankungskurven von Herrn Kolhörster und auch von Herrn Büttner erschienen, bin ich etwas stutzig geworden, als ich beim Vergleich eine gewisse Übereinstimmung des Kurvenverlaufs an manchen Zeitpunkten feststellen konnte. Eine beabsichtigte Wiederholung der Messungen mit derselben Versuchsanordnung unterblieb aber, weil sie gegenüber der wesentlich genauer registrierenden Hoffmannschen Apparatur als zwecklos angesehen werden mußte und ich durch andere Höhenstrahlungsuntersuchungen in Anspruch genommen war.

In äußerst dankenswerter Weise hat nun im vorigen Jahr Herr Corlin[1]) die damals vorliegenden Höhenstrahlungsmessungen statistisch verwertet und bei genauer Ordnung nach Sternzeit so weitgehende Übereinstimmung zwischen den Kurven von Herrn Kolhörster, Büttner und mir (abgesehen von der Größe der Schwankungen) gefunden, daß er dies nicht mehr als zufällig betrachten zu können glaubt, obwohl bei allen Kurven außer den beiden von Herrn Kolhörster und G. v. Salis in größerer Höhe gewonnenen die Streuung der Werte derselben Stunde an verschiedenen Tagen von derselben Größe wie die Schwankung der Tageskurve war. Man hätte also an eine sternzeitliche Schwankung glauben können, wenn nicht die Hoffmannschen Messungen gewesen wären, die noch dazu zweifellos von allen Messungen die präzisesten waren.

So etwa lagen die Verhältnisse Anfang dieses Jahres, als ich im Meeresniveau neue Messungen begann, um den Barometereffekt der durchdringenden Strahlung näher zu untersuchen, von dem ich im Gegensatz zu Herrn Kolhörster glaubte, daß er nicht nur als reiner Absorptionseffekt gedeutet werden kann. Schon die ersten Wochen zeigten nun äußerst überraschende Ergebnisse: Schwanken des Barometereffektes bei den einzelnen Meßreihen (inzwischen auch von F. Lindholm gefunden) und vor allem aber einen viel kleineren Barometereffekt der jetzigen Hochdruckapparatur als den der Normaldruckapparatur 1926, bei etwa gleicher Abschirmung. Kleinerer Barometereffekt bedeutet aber geringere Wirksamkeit weicherer Strahlung oder besser gesagt schlechteres Ansprechen der Apparatur auf weichere Strahlung, und dies wiederum ist gleichbedeutend mit einer schlechteren Markierung eventueller Schwankungen; denn sternzeitliche Schwankungen müßten sich ja für weiche Strahlung stärker ausprägen als für harte (auch bei gleichem Ursprungsort!), da für weiche Strahlung die Atmosphäre wesentlich stärker ausblendend wirkt als für harte (ganz analog der Richtungsverteilung).

Hiermit war der Beweis dafür erbracht, daß verschiedene Apparaturen verschiedene „Spektralempfindlichkeit" besitzen können, eine Vermutung, die ich bereits früher ausgesprochen habe, um damit systematische Unterschiede zwischen den Absorptionskurven der durchdringenden Strahlung bei Anwendung verschiedener Apparaturen erklären zu können. Ich möchte es hier zunächst dahingestellt sein lassen, worauf die verschiedene „Spektralempfindlichkeit" zu-

1) G. Hoffmann, Physik. Zeitschr. **26**, 40, 1925.
2) E. Steinke, Zeitschr. f. Phys. **42**, 570, 1927.
3) G. Hoffmann und F. Lindholm, Gerlands Beiträge zur Geophysik **20**, 12, 1928.
4) F. Lindholm, ebenda **22**, 141, 1929.

1) A. Corlin, Zeitschr. f. Phys. **50**, 808, 1928.

Digitized by Google

rückzuführen ist. Für mich ergab sich aus meinem Befund, daß meine jetzige Apparatur trotz ihrer größeren Einzelmeßgenauigkeit in bezug auf das gesamte Strahlengemisch wegen ihrer anscheinend geringeren Empfindlichkeit für weichere Strahlung erst durch sehr lange Summierungszeiten etwas über eventuelle sternzeitliche Schwankungen aussagen konnte, eine Überlegung, die aber ebensogut eventuell auch für die Hoffmannsche Apparatur zutreffen konnte. Gewisse Anzeichen sprachen dafür.

Ich habe deshalb meine Messungen im Meeresniveau über ein halbes Jahr ausgedehnt und möchte Ihnen das Ergebnis nun hier in einigen graphischen Darstellungen zeigen.

Zunächst ein paar Worte über die Aufnahme der Registrierungen. In Fig. 1 sehen Sie eine Originalplatte einer solchen sich über ca. 24 Stunden erstreckenden Registrierung. Die Striche

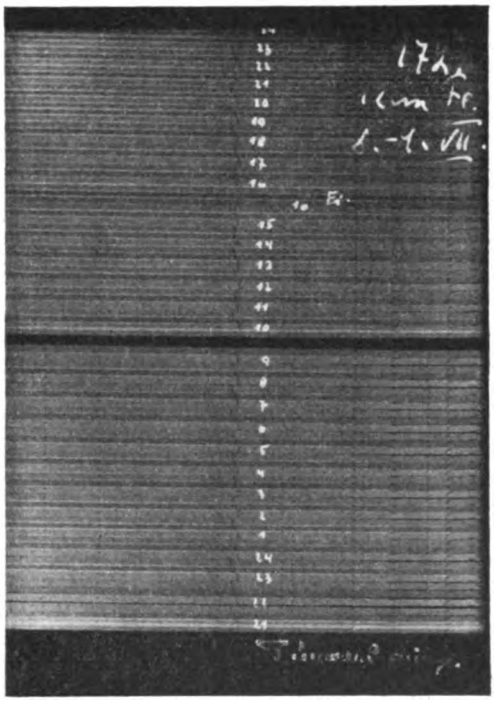


Fig. 1.

sind der Schatten des Elektrometerfadens. Um z. B. 15^h wird die Stellung des geerdeten Fadens durch einen Lichtblitz markiert. Dann schiebt ein kleiner Motor die Platte etwas weiter, der Erdungsschlüssel wird aufgehoben und ein zweiter Lichtblitz markiert die augenblickliche Stellung des Fadens, die so die Anfangsstellung der Messung darstellt und eventuelle Ladungsrückstände (beim Lösen des Erdkontaktes gebildet) mit berücksichtigen läßt. Wieder schiebt der Motor die Platte etwas weiter. Der Faden lädt sich nun auf und wandert. Um 15^h30 wird die beschleunigende Spannung am Netz um ein bestimmtes kleines konstantes Potential verändert, z. B. von 120 auf 121 Volt erhöht, und dadurch eine durch die Kopplungskapazität wohl definierte Ladungsmenge auf das Elektrometer influenziert, die so bemessen ist, daß der Faden um etwa den doppelten Betrag, den er vorwärts gewandert war, zurückgeworfen wird. Wenn er z. B. von 0 nach + 0,5 Volt gewandert war, wird er jetzt auf — 0,5 Volt gebracht. In der nächsten halben Stunde wandert er nun von — 0,5 Volt nach ungefähr 0. Um 15^h 56 wird durch einen dritten Lichtblitz wieder die Fadenstellung markiert (die Schlußstellung), der Motor schiebt die Platte weiter, der Faden wird geerdet, die Zusatzspannung am Netz schaltet sich ab und das Spiel kann von neuem beginnen. Vorteile dieser von mir vereinfachten Kompensationsmethode sind gleichmäßige Belastung des Isolators, Ausmessung von nur noch kleinen Differenzen der Fadenstellungen am Anfang und Schluß gegenüber den zugehörigen Erdstellungen und so gut wie völlige Unabhängigkeit von eventueller

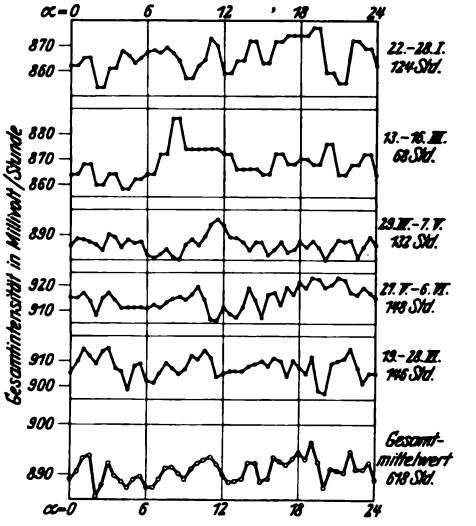


Fig. 2. Intensitätsänderungen der durchdringenden Strahlung (Meeresniveau Apparatur hinter 12 cm *Fe*).

Änderung der Elektrometerempfindlichkeit. Letztere wird außerdem auf jeder Platte fixiert (auf der Figur ist um 16^h eine Eichung mit $\pm$ 0,2 Volt zu sehen). Die Ausmessung der Platten geschah auf der Teilmaschine auf ein hundertstel Millimeter, was etwa einen halben Millivolt entsprach. Die Ionisationsschwankungen waren wesentlich größer, die Gesamtaufladung betrug etwa 1 Volt pro Stunde, wovon fast 90 Proz. durch die durchdringende Heßsche Strahlung hervorgerufen waren.

Digitized by Google

Tabelle I.
Barometereffekt.

Abschirmung	Datum	Stunden	Korrelation	$\Delta I/I$ pro mm Hg in Promille	
12 cm Fe	22. —28. I.	124	$-0{,}38 \pm 0{,}08$	$2{,}68 \pm 0{,}70$	$1{,}77\,^0/_{00}$
	13. —15. III.	68	$-0{,}42 \pm 0{,}10$	$1{,}32 \pm 0{,}32$	
	29. IV.— 8. V.	132	$-0{,}61 \pm 0{,}05$	$1{,}86 \pm 0{,}17$	
	27. V. — 6. VI.	148	$-0{,}46 \pm 0{,}07$	$1{,}66 \pm 0{,}23$	
	19. VI.—28. VI.	146	$-0{,}63 \pm 0{,}05$	$1{,}79 \pm 0{,}14$	
$\pm 29^0$ frei, sonst 12 cm Fe	1.—10. II.	123	$-0{,}63 \pm 0{,}06$	$2{,}76 \pm 0{,}25$	$2{,}59\,^0/_{00}$
	20.—27. III.	145	$-0{,}62 \pm 0{,}05$	$2{,}66 \pm 0{,}23$	
	16.—21. IV.	108	$-0{,}86 \pm 0{,}03$	$2{,}70 \pm 0{,}09$	
	22.—28. IV.	104	$-0{,}66 \pm 0{,}06$	$2{,}85 \pm 0{,}24$	
	10.—26. V.	195	$-0{,}37 \pm 0{,}06$	$1{,}76 \pm 0{,}30$	
	7.—17. VI.	177	$-0{,}69 \pm 0{,}04$	$2{,}41 \pm 0{,}14$	
Dagegen alte Apparatur					
$\pm 33^0$ frei, sonst 20 cm Pb	13. — 25. XI 1926	220	$-0{,}81 \pm 0{,}023$	$4{,}9 \pm 0{,}14$	

Nun die Ergebnisse der Registrierungen: zunächst in einer Tabelle die Barometereffekte, also die Änderung der Höhenstrahlungsintensität (in Promille) bei Änderung des Barometerstandes um 1 mm Quecksilber und zwar einmal für die völlig mit 12 cm Eisen abgeschirmte Apparatur und dann für den Fall, daß der Panzer im Winkel $\pm 29^0$ geöffnet war. Man erkennt in beiden

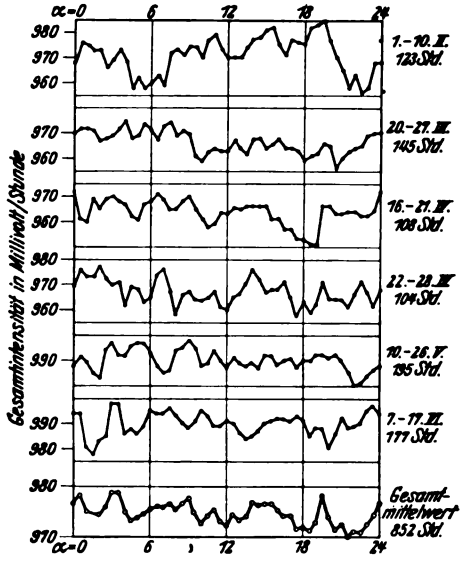


Fig. 3. Intensitätsänderungen der durchdringenden Strahlung. (Meeresniveau, $\pm 29^0$ keine Abschirmung, sonst 12 cm Fe).

Fällen die mitunter recht großen Schwankungen des Barometereffekts (auf die wahrscheinlichen Gründe dafür kann hier nicht eingegangen werden) und dann das Wichtigste, die Kleinheit des jetzt gemessenen Barometereffekts gegenüber der früheren Messung mit einer anderen Apparatur, aber etwa gleicher Abschirmung.

Und nun die Schwankungskurven (ich will mich hier nur auf die sternzeitlichen Schwankungen beschränken, es treten auch noch andere auf). Die auf Normalbarometerstand reduzierten Stundenwerte wurden nach Sternzeit geordnet,

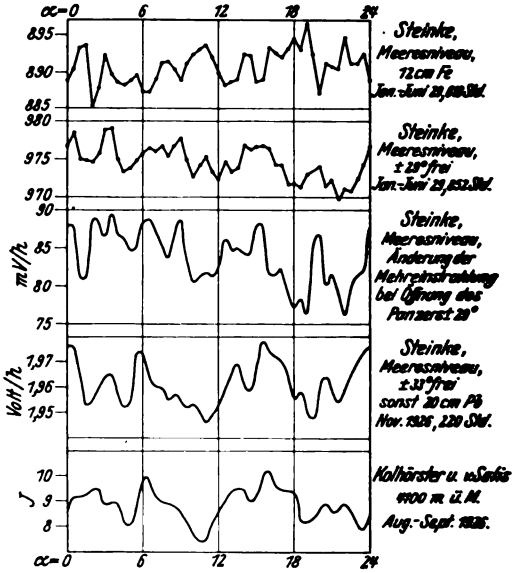


Fig. 4. Sternzeitliche Schwankungen der Heßschen Strahlung.

in halbstündigen Intervallen zusammengefaßt und gemittelt. Die Ergebnisse sehen Sie in Fig. 2 und 3. Zunächst einmal für die geschlossene Apparatur (Fig. 2). Beachten Sie bitte die Klein-

Digitized by Google

heit der Schwankung. Alle diese Meßreihen zeigen unter sich keine mit dem Auge erkennbare periodische Schwankung, die nach Sternzeit verläuft, sich also wiederholt. Dasselbe gilt auch für die Meßreihen mit zum Teil geöffnetem Panzer (Fig. 3). Auch die beiden Gesamtmittelwertskurven stimmen in ihrem Verlauf nicht überein, wie ich Ihnen im nächsten Bild gleich noch einmal zeigen werde.

Überlegen wir nun aber, daß die weichsten Strahlen am stärksten schwanken müssen, so werden wir die größten Schwankungen bei dem Teil der Strahlung vermuten, der in die Apparatur mehr eintritt, wenn der Panzer in der Mitte geöffnet wird. Denn umgekehrt werden ja durch den relativ dünnen Panzer von 12 cm Eisen nur die weichsten Bestandteile der durchdringenden Strahlung absorbiert. Die Mehreinstrahlung zeigt ja auch den größten Barometereffekt. Er ergibt sich rechnerisch aus den beiden Meßreihen durch Differenzbildung zu etwa $8{,}5\,^0/_{00}$, also viermal so groß wie für die Gesamtstrahlung. Und was für sternzeitliche Schwankungen die weiche Mehreinstrahlung zeigt, darüber gibt Ihnen das letzte Bild Aufschluß (Fig. 4). Oben die beiden Schwankungskurven offen und geschlossen, darunter die Differenz der beiden als die Schwankungskurve der Mehreinstrahlung bei Öffnung des Panzers, dann weiter die im Jahre 1926 von mir aufgenommene Kurve und zum Schluß die von Kolhörster und G. v. Salis gemessene Kurve aus demselben Jahre, alle entsprechend den Corlinschen Rechnungen exakt auf Sternzeit umgerechnet.

Wenn auch die Intensität mancher Maxima bei der jetzigen Differenzkurve etwas anders herauskommt als bei den anderen Kurven (z. B. besonders um 9^h), so ist doch die Übereinstimmung zwischen den drei Kurven so, daß man nicht mehr von einem Zufall sprechen kann, sondern an eine gemeinsame Ursache glauben muß.

Ich hoffe, daß meine neuen auf Grund der hier gewonnenen Erkenntnisse konstruierten Apparaturen, die aus dem Versuchsstadium heraus sind und in wenigen Wochen die Registrierungen aufnehmen werden, uns in kurzer Zeit wesentlich genauere Erkenntnisse vermitteln werden. Ich für meine Person halte aber schon diese meine Messungen im Meeresniveau für eine Bestätigung der sternzeitlichen Schwankungen der sogenannten Höhenstrahlung.

Disskusion.

Herr Fürth (Prag): Hat man schon versucht, zwischen den reproduzierbaren Extremwerten der Schwankungskurven und den Kulminationen gewisser Sterne oder Sterngruppen einen Zusammenhang herzustellen?

Herr Steinke: Das ist von Herrn Corlin versucht worden. Vielleicht ist Herr Kolhörster so liebenswürdig, uns darüber nähere Auskunft zu geben.

Herr Kolhörster (Berlin): Die Untersuchungen von Corlin beziehen sich auf Sterne bestimmter Spektraltypen. Nach ihm sind nur die Sterne von *Md*-Spektren in der Lage, Kurven ähnlich den sternzeitlichen Schwankungen der Höhenstrahlung zu erklären. Die Versuche von Schweidler-Swann konnten bei der geringen Höhenstrahlungsintensität, wie Herr Bothe und ich aus den Zählversuchen abgeleitet haben, keine Aufladung zeigen.

Herr M. Wolfke (Warschau): Können die Mikronaufnahmen von Skobelzyn nicht als Bestätigung der Korpuskularnatur der Höhenstrahlung gedeutet werden?

Herr Steinke: Es ist damit noch nicht erwiesen, ob es sich um Primär- oder Sekundärelektronen handelt.

Herr Bothe (Berlin): Wie groß sind prozentual die Differenzen, welche in der Schlußkurve aufgetragen sind? Würden Sie auch die schmalen Zacken in Ihrer Kurve für reell halten?

Herr Steinke: Die Extremdifferenzen betragen bei Summierung über 1470 Beobachtungsstunden 15 Proz. in Bezug auf die Mehreinstrahlung und 1,5 Proz. in Bezug auf die gesamte Höhenstrahlungsintensität. Wie weit die schmalen Zacken auch reell sind, kann sich erst bei weiteren Wiederholungen zeigen.

Herr Rausch v. Traubenberg (Prag): Haben sich die plötzlichen Schwankungen, die Herr Hoffmann gefunden hatte, auch bei den Messungen des Herrn Vortragenden bemerkbar gemacht?

Herr Steinke: Nein. Es wurde die Wanderung des Fadens auch nicht dauernd beobachtet, sondern nur die Stellungen am Ende jeder Stunde photographiert. Außerdem dürfte dazu die Elektrometerempfindlichkeit noch zu klein sein.

Herr V. F. Heß (Graz): Es wäre natürlich noch strenger, wenn man die Differenz zwischen den mit und ohne Abschirmung gemessenen Stundenwerten an zwei gleichzeitig laufenden Apparaten bildet. Aber ich glaube, daß Herrn Steinkes neue noch im Gange befindlichen Untersuchungen dies bereits verwirklicht haben.

Herr Steinke: Das ist der Fall. Ich werde darüber in Kurzem berichten.

Digitized by Google

H. Kallmann und B. Rosen (Berlin), Über Ionisations- und Dissoziationsvorgänge in einfachen Gasen. Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Ich möchte Ihnen hier über eine Untersuchung berichten, die wir über die durch Elektronenstoß in einfachen Gasen hervorgerufenen Elementarprozesse der Ionisation ausgeführt haben. Die Untersuchungsmethode ist die übliche: eine gewöhnliche Ionisationseinrichtung, bei der die Art der gebildeten Ionen massenspektrographisch bestimmt wird. Wir haben die massenspektrographische Methode besonders genau durchgeführt und haben neue Resultate erhalten, die ich Ihnen hier mitteilen möchte.

Bisher hat man immer zwei Arten von Ionisationen unterschieden, primäre Ionenbildung und sekundäre Ionenbildung. Primäre Ionen entstehen direkt durch den Elektronenstoß, sekundäre Ionen entstehen erst aus primär gebildeten Ionen durch eine chemische Reaktion. Dabei unterschied man bisher immer im wesentlichen zwei Arten von chemischen Reaktionen, gewöhnliche chemische Anlagerungsreaktionen und Zerfallsreaktionen. Zerfallsreaktionen sind dabei solche, bei denen ein primär gebildetes Molekülion mit einem neutralen Gasmolekül zusammenstößt und dabei in seine Bestandteile zerfällt (beim 2-atomigen Molekül also Zerfall des Molekülions in ein neutrales Atom und ein Atomion). Ein solcher Zerfall kann aber nur dann auftreten, wenn das Molekülion bei seiner Bildung auch noch innere Energie (in Form von Elektronenanregung) von dem ionisierenden Elektron mit bekommen hat.

Sekundäre Ionenbildung erkennt man experimentell einmal daran, daß das Intensitätsverhältnis sekundäres Ion zu primärem Ion mit wachsendem Druck ansteigt, und ferner macht sie sich dadurch bemerkbar, daß bei Vergrößerung des Ionisationsraumes die relative Intensität der sekundären Ionen ebenfalls ansteigt. Letztere Methode besonders gestattet festzustellen, daß die sekundäre Ionenbildung wirklich im Gasraume stattfindet und nicht etwa als eine sekundäre Reaktion an der Wand verläuft, die ja auch eine mehr oder minder deutliche Druckabhängigkeit der Relativintensität der Sekundärionen bewirken könnte.

Man hat nun besonders nach der Methode der Druckabhängigkeit vielfach sekundäre Reaktionen festgestellt; insbesondere haben Hognes und Lunn beim Stickstoff eine Atomionenbildung gefunden, die sie auf einen sekundären Zerfall eines energiereichen angeregten Stickstoffmoleküls zurückführen, und zwar schien aus diesen Versuchen eine sehr große Ausbeute an Atomionen zu folgen (etwa 70 Proz.).

Es ist nun sehr auffallend, daß eine Reihe anderer Gase wie z. B. Sauerstoff, Stickoxyd, Kohlenoxyd solche sekundären Zerfallsreaktionen nicht zeigen. Bei ihnen findet man vielmehr nur primäre Atomionenbildung, und zwar mit einer Ausbeute von höchstens 10 Proz. meistens noch weniger.

Wir haben alle diese Gase nun nach unserer genaueren Methode untersucht und festgestellt, daß sekundäre Reaktionen sicher in geringerem Ausmaße auftreten, als man bisher angenommen hatte. Es treten gewiß Anlagerungsreaktionen auf, so z. B. beim Wasserstoff die Reaktion $H_2^+ + H_2 = H + H_3^+$, Zerfallsreaktionen aber treten nach unserer neuen Messung nur selten auf. So haben wir z. B. beim Stickstoff nach der Methode der Variation des Ionisationsraumes keine Spur einer sekundären Bildung von Stickstoffatomionen feststellen können und die genaue Durchführung der Druckabhängigkeitsmethode hat uns jetzt ebenfalls zu dem Resultate geführt, daß nur eine primäre Stickstoffatomionenbildung vorhanden ist, und zwar in einem Ausmaße von etwa 10 Proz. Auf den Grund, der bisher bei den Druckversuchen eine sekundäre Ionenbildung vortäuschen konnte, werde ich sogleich zu sprechen kommen. Ich möchte Ihnen hier nur noch in einer Tabelle zeigen, welche Ionisationsvorgänge nach unserer Meinung in den verschiedenen Gasen auftreten.

	V.
$N_2 \rightarrow N_2^+ + e$	16
$N_2 \rightarrow N + N^+ + e$	24
$O_2 \rightarrow O_2^+ + e$	13,5
$O_2 \rightarrow O^+ + O + e$	20
$CO \rightarrow CO^+ + e$	14
$CO \rightarrow C + O^+ + e$	25
$CO \rightarrow C^+ + O + e$	21,5
$CO_2 \rightarrow CO_2^+ + e$	14
$CO_2 \rightarrow CO^+ + O + e$	18
$CO_2 \rightarrow C^+ + O + O + e$ . .	29

Wir haben gefunden, daß die Bildung aller dieser Ionen primärer Natur ist und die Ionen, die bei höheren Energiestufen auftreten, zeigen immer nur eine Ausbeute von höchstens 10 Proz. Diese Resultate stimmen mit den Ergebnissen anderer Autoren insoweit überein, als diese Autoren primäre Ionenbildung festgestellt haben. Kohlensäure wurde überhaupt noch nicht gemessen[1]).

Außer dieser soeben geschilderten direkten Ionenbildung durch Elektronenstoß tritt aber

1) Alles nähere ist in einer in der Zeitschr. f. Phys. im Druck befindlichen Arbeit zu finden.

Digitized by Google

noch ein anderer unter Umständen sehr wesentlicher Prozeß auf, nämlich der Prozeß der Umladung. Solche Prozesse sind schon von einer Reihe von Autoren mehr oder minder deutlich nachgewiesen, ohne daß dabei eine widerspruchslose Deutung möglich war. Wir haben auch in dieser Richtung neue Versuche angestellt und gefunden, daß diese Umladung immer dann besonders stark auftritt, wenn die Ionisierungsspannung der beiden umladenden Gebilde nahezu gleich ist, und zwar tritt dann eine Umladung praktisch bei jedem gaskinetischen Zusammenstoß ein, während bei einer Differenz der Ionisierungsspannung von der Größenordnung eines Voltes die Umladung schon erheblich abnimmt. Man erkennt solche Umladungen besonders deutlich, wenn man einen Ionenstrahl durch ein neutrales Gas hindurchschickt. Diejenigen Ionen, deren Ionisierungsspannung mit der des neutralen Gases nahe übereinstimmt, werden immer selektiv stark absorbiert, andere Ionen sehr viel weniger.

Mit dieser Erscheinung haben wir auch den Grund gefunden, warum die bisherigen Resultate der Ionenstrahlanalyse oft so widersprechende Resultate ergaben. Die Intensität der verschiedenen Ionen ist nicht nur von den Verhältnissen in dem Ionisationsraum abhängig, sondern für ihre Intensität sind auch die Verhältnisse (Gasdruck) in den übrigen Teilen der Apparatur wesentlich maßgebend und man kann nur solche Resultate miteinander vergleichen, bei der in diesen Teilen der Apparatur gleiche Verhältnisse geherrscht haben.

F. Kirchner (München), Präzisionsmessungen der Kathodenstrahlgeschwindigkeit.

Vor 5 Jahren habe ich als „Demonstrationsversuch" eine einfache Methode zur direkten Messung der Kathodenstrahlgeschwindigkeit beschrieben[1]). Die neue Methode beruhte ebenso wie die in den Lehrbüchern[2]) beschriebene alte Methode von Wiechert auf der Verwendung von schnellen elektrischen Schwingungen; sie unterschied sich aber von der Wiechertschen sehr wesentlich insofern, als die Genauigkeit der Messung ungefähr auf das Tausendfache gesteigert war. Während die alte Methode allenfalls die richtige Größenordnung der Kathodenstrahlgeschwindigkeit zu bestimmen erlaubte, konnte ich die Meßgenauigkeit der Geschwindigkeit bei der neuen Methode zu „wenigen Promille" angeben.

1) F. Kirchner, Physik. Zeitschr. **25**, 302, 1924.
2) S. z. B. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys., 15. Aufl., S. 731, 1927.

Ich habe seitdem die Methode mehrfach zur Demonstration in meinen Vorlesungen benutzt und hatte auch seit langem die Absicht, sie durch Verbindung mit einer genauen Messung der Entladungsspannung zu einer neuen e/m-Bestimmung bzw. zur Messung der Massenabhängigkeit des Elektrons von der Geschwindigkeit zu verwenden. Dies schien aus verschiedenen Gründen wünschenswert: erstens unterscheidet sich diese e/m-Bestimmungsmethode prinzipiell von allen übrigen e/m-Bestimmungsmethoden an Kathodenstrahlen dadurch, daß sie überhaupt kein Magnetfeld erfordert und daß die zur eigentlichen Messung dienenden Kathodenstrahlen überhaupt nicht abgelenkt werden. Zweitens ist der Weg zum Ziel hier besonders einfach und durchsichtig, denn die spezifische Ladung ergibt sich aus Geschwindigkeit v und Entladungsspannung P mittels der bekannten Energiegleichung direkt zu:

$$\frac{e}{m} = \frac{v^2}{2P}.$$

Drittens war zu hoffen, daß die Genauigkeit der Messung durch weitere Verbesserung der Methode noch über diejenige hinaus gesteigert werden könnte, die bei den bisherigen e/m-Bestimmungen erreicht war. Die Durchführung genauer Messungen ist durch verschiedene Umstände immer wieder verschoben worden; sozusagen den „zwingenden" Grund für die Wiederaufnahme der Versuche ergab erst eine Geschwindigkeitsmessung in Verbindung mit einer genaueren Spannungsmessung während meiner Vorlesung im letzten Wintersemester, wobei das gemessene e/m hartnäckig um 1, 2 oder auch 3 Prozent kleiner herauskam als der sonst allgemein angenommene Wert. Die Ursache für diese relativ großen Abweichungen war freilich bald gefunden; es stellte sich nämlich heraus, daß die Abweichungen jedesmal unmittelbar zu Beginn einer Versuchsreihe am kleinsten waren und größer wurden, wenn das Entladungsrohr schon einige Zeit in Betrieb war. Daraus war zu schließen, daß die Abweichungen durch Gasreste verursacht waren, die durch die Glühelektronenentladung freigemacht werden und in der improvisierten Anordnung nicht rasch genug fortgepumpt werden konnten. In der Tat zeigt auch eine einfache Überschlagsrechnung an Hand des Whiddingtonschen Gesetzes $P_0^2 - P^2 = \text{const} \cdot x$, daß Kathodenstrahlen, die eine Entladungsspannung von 2000 Volt durchlaufen haben, bereits bei einem Gasdruck von $^1/_{1000}$ mm auf einer Strecke von $x = 50$ cm mehrere Prozent ihrer Voltgeschwindigkeit verlieren.

Im Laufe des Sommers habe ich die Methode weiter verbessert und einige vorläufige Messungen

Digitized by Google

durchgeführt. Bevor ich darauf eingehe, will ich kurz das Prinzip der Methode wiederholen, das übrigens sehr einfach ist. Ich erzeuge mir mittels glühender Wolframkathode und beschleunigender Gleichspannung von einigen Tausend Volt ein Bündel homogener Kathodenstrahlen und lasse dieses durch eine Blende in einen feldfreien Hochvakuumraum eintreten. In diesem Raum befindet sich ein Plattenkondensator (K_1 in Fig. 1), an den die elektrische Schwingung angelegt wird.

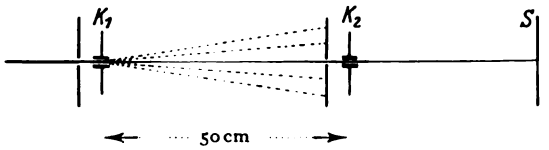


Fig. 1. Schema der Versuchsanordnung zur genauen Messung der Kathodenstrahlgeschwindigkeit.

Da das Feld im Kondensator periodisch seine Richtung wechselt, pendelt der Kathodenstrahl im gleichen Takt hin und her, genau wie der Strahl aus einem Wasserschlauch, wenn ich das Schlauchende in der Hand schnell hin und her bewege. Ich arbeite nun nur mit denjenigen Elektronen weiter, die den Kondensator ohne Ablenkung passiert haben, d. h. die gerade durch den Kondensator hindurchgeschlüpft sind, während dort die Feldstärke Null herrschte (genauer gesagt: während die Feldstärke im Mittel gleich Null war!). Diese Elektronen lasse ich durch einen zweiten Kondensator K_2 laufen, an dem die gleiche Schwingung liegt. Sie passieren dann auch den zweiten Kondensator ohne Ablenkung, wenn inzwischen genau eine halbe Schwingungsdauer oder ein ganzes Vielfaches davon verstrichen ist. Ist die Laufzeit der Elektronen von der Mitte des ersten Kondensators zur Mitte des zweiten nicht genau gleich einem ganzen Vielfachen der halben Schwingungsdauer, so verursacht der zweite Kondensator eine Ablenkung, und zwar abwechselnd nach der einen und nach der anderen Seite, so daß auf dem Leuchtschirm bei S zwei von der Mitte gleichweit abgelenkte Bilder des Kathodenstrahls sichtbar werden. Die Messung besteht darin, daß entweder die Entladungsspannung oder die Schwingungsdauer so lange verändert werden, bis die beiden abgelenkten Bilder auf S genau zusammenfallen. Das „Auflösungsvermögen" der Apparatur ist dann in erster Näherung durch die folgende Beziehung gegeben:

$$\frac{v}{\Delta v} = \frac{\frac{e}{m} \cdot E_0 \cdot \omega \cdot s \cdot l}{\operatorname{tg}\alpha \cdot v^3}.$$

(Darin bedeuten:

$\operatorname{tg}\alpha$ die Ablenkung, die sich auf dem Leuchtschirm gerade noch feststellen läßt,

Δv den zugehörigen Geschwindigkeitsunterschied,

E_0 bzw. ω Scheitelwert der ablenkenden Feldstärke bzw. Kreisfrequenz der Schwingung,

s bzw. l Länge bzw. Abstand der Kondensatoren.)

Die Genauigkeit wird also gesteigert, wenn man E_0, w, s und l vergrößert und $\operatorname{tg}\alpha$ und v kleiner macht. Für $E_0 = 400$ Volt/cm $= 3 \cdot 10^{10}$ el. m. E./cm, $\omega = 3 \cdot 10^8$, $s = 3$, $l = 50$, $\operatorname{tg}\alpha = 10^{-3}$ (entsprechend einer Ablenkung von beiderseits $^1/_2$ mm bei 50 cm Abstand des Leuchtschirms) ergibt sich für eine Kathodenstrahlgeschwindigkeit von $2{,}5 \cdot 10^9$ ein Auflösungsvermögen von rund 2000.

Als Entladungsrohr diente bei den neuen Messungen ein langes Messingrohr von 6 cm lichter Weite, das zur Ausschaltung von magnetischen Störungen so befestigt wurde, daß die Kathodenstrahlen parallel zur Richtung des Erd-

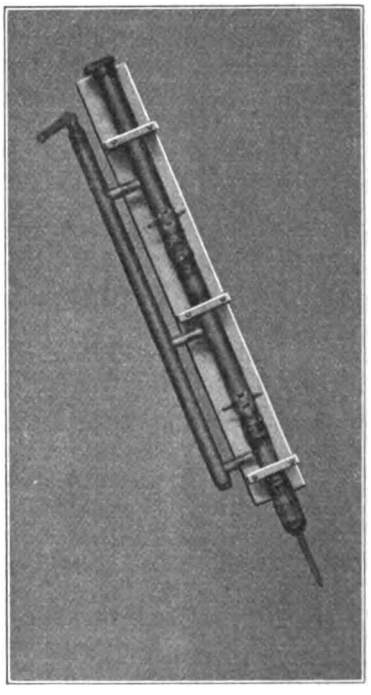


Fig. 2. Entladungsrohr für die Geschwindigkeitsmessung.

feldes verliefen. Evakuiert wurde das Rohr (s. Fig. 2) durch drei parallel geschaltete, 3 cm weite bzw. ein 4 cm weites Messingrohr mittels einer Stahldiffusionspumpe; der Quecksilberdampf der Pumpe wurde durch Kühlung mit flüssiger Luft vom Entladungsrohr ferngehalten.

Digitized by Google

Der als Kathode dienende Glühfaden wurde so kurz gewählt, daß nur ein kurzes Stück seiner Mitte zur hellen Weißglut kam, dadurch wurde die infolge des Potentialabfalls am Glühfaden sonst auftretende Inhomogenität des Kathodenstrahls fast ganz vermieden. Der gesamte Potentialabfall am Glühfaden und seinen Zuleitungen betrug nur 1,5—1,6 Volt. Die Ablenkungskondensatoren bestanden aus Messingplatten von 3 cm Länge und 1 cm Höhe, die sich in einem Abstand von 1 cm gegenüberstanden. Der Abstand l von Kondensator zu Kondensator wurde nach dem Abschluß der Versuche, über die hier berichtet wird, mit einem Kathetometer gemessen; hierzu wurde das Messingrohr an den betreffenden Stellen aufgefeilt. Zur Erzeugung der elektrischen Schwingungen dienten zwei RS 55-Röhren[1]) in Gegentaktschaltung. Die Ablenkungskondensatoren wurden nicht direkt an den Schwingungskreis gelegt, sondern an ein mit diesem induktiv gekoppeltes Lecherdrahtsystem. Um störende Rückwirkungen auf den Sender zu eliminieren, wurde die Wellenlänge der Schwingung mittels Thermoelement und verschiebbarer Brücke auf einem zweiten Paralleldrahtsystem gemessen, das mit dem ersten Drahtsystem an der dem Sender abgewandten Seite induktiv sehr lose gekoppelt war. Durch Verschieben der Brücke wurden die Knotenpunkte bestimmt als die Stellen, bei deren Überbrückung das an das Thermoelement geschlossene Galvanometer einen maximalen Ausschlag zeigte; der Abstand zweier Knotenpunkte liefert dann die halbe Wellenlänge. Die Entladungsspannung (1600 bis 1700 Volt) wurde von einer Hochspannungs-Akkumulatorenbatterie geliefert; ihre Messung erfolgte in zwei Schritten mit einem Weston-Präzisionsvoltmeter[2]) (Meßbereich bis 750 Volt) und einem Hartmann- und Braun-Präzisions-Voltmeter (Meßbereich bis 250 Volt). Die mit den Instrumenten direkt gemessene Spannung habe ich nachträglich mittels Kompensationsapparat und Normalelementen zu eichen versucht; da mir aber ein neugeeichtes Normalelement bisher nicht zur Hand war und die benutzten älteren Normalelemente größere Abweichungen untereinander als von den Angaben des Weston-Voltmeters zeigten, habe ich von der Anbringung einer Eichkorrektur vorläufig ganz abgesehen. An den gemessenen Spannungswerten wurden infolgedessen nur folgende Korrektionen angebracht:

+ 1,6 Volt:	Spannungsabfall der Batterie beim Umschalten des Weston-Voltmeters (im Komp.-App. gemessen);
— 0,8 Volt:	Spannungsabfall am Glühfaden;
+ 0,2 Volt:	Anfangsenergie der Glühelektronen
Summa: 1,0 Volt.	

Als Wert für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen längs des Paralleldrahtsystems wurde die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum $c = 2{,}99796$[1]), dividiert durch den Brechungsexponenten der Luft $n = 1{,}00029$, eingesetzt. Der Elektronenstrahl, der bei den bisherigen Versuchen nicht genau in der Achse des Entladungsrohrs, sondern etwas schief dazu verlief, mußte durch Anbringung eines schwachen Hilfsmagnetfeldes durch die Blenden dirigiert werden. Bei den beiden ersten Versuchsreihen war aber die so zu korrigierende Abweichung des Strahlverlaufs von der Rohrachse so klein, daß der Strahlweg nicht merklich beeinflußt werden konnte. Bei der dritten Versuchsreihe war die Abweichung größer; hier wurde deshalb an der Länge l des Strahlwegs eine aus den geometrischen Verhältnissen berechnete Korrektur von 1,8 Promille angebracht (vgl. Tabelle). Die Zahlen der Tabelle (Spalte 3) geben ein Bild von der Genauigkeit der Einstellung; bei den 10 Einzelmessungen der dritten Versuchsreihe z. B. ist die maximale Abweichung vom Mittelwert 1,2 bzw. 1,5 Promille. Damit dürfte die Brauchbarkeit der Methode zu Präzisionsmessungen sichergestellt sein. Eine weniger gute Übereinstimmung als man sie nach den Einzelmessungen jeder Versuchsreihe erwarten sollte, herrscht allerdings bezüglich der Mittelwerte der drei Versuchsreihen. Ob dies durch eine zufällige Schwankung oder durch eine noch nicht erkannte Fehlerquelle verursacht ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben; da ich das letztere für wahrscheinlicher halte, habe ich bei der Bildung des Gesamtmittels den Mittelwerten der drei Versuchsreihen gleiches Gewicht zugeteilt. Wegen dieser Unsicherheit möchte ich auch vorläufig von einer genaueren Fehlerdiskussion absehen; es möge die Feststellung genügen, daß das Resultat der ersten und dritten Versuchsreihe um weniger als ein Promille, und dasjenige der zweiten Versuchsreihe um 2 Promille vom Gesamtmittelwert $1{,}771_0$ abweichen. Berücksichtigt man schließlich noch den Unterschied zwischen dem bei der Messung verwendeten intern. Volt und dem abs. Volt, so erhält man als das Resultat der bisherigen Ge-

1) Die eine der beiden Röhren wurde mir von Herrn Oberregierungsrat Baumgartner freundlicherweise überlassen, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

2) Für die leihweise Überlassung dieses Instruments bin ich Herrn Geheimrat Zenneck zu bestem Dank verpflichtet.

1) S. R. T. Birge, Phys. Rev. Suppl. **1**, 9, 1929.

Digitized by Google

Wellenlänge λ der Schwingung in cm	Meßstrecke l (Abstand der Kondensat.) in cm	Entladungsspannung P in Volt	Mittelwert der Spannung P_m	Korrigierter Mittelwert P'_m	$\frac{e}{m} = \frac{l^2 \cdot c^2}{2 P_m' \lambda^2}$ in e. m. E.	$\frac{e}{m_0} = \frac{e}{m}\left(1 + \frac{3}{4}\beta^2\right)$ in e. m. E.[1]
620,3	50,34$_6$	1676,$_4$ 1679,$_8$ 1677,$_6$ 1677,$_5$ 1683,$_4$	1678,$_9$	1679,$_9$	1,761$_2$	1,769$_8$
623,3	50,34$_6$	1657,$_5$ 1658,$_2$ 1661,$_5$	1659,$_1$	1660,$_1$	1,765$_1$	1,773$_7$
624,2$_5$	50,43$_6$	1663,$_0$ 1663,$_0$ 1666,$_6$ 1666,$_5$ 1664,$_9$ 1663,$_9$ 1663,$_0$ 1664,$_3$ 1663,$_6$ 1662,$_1$	1664,$_1$	1665,$_1$	1,760$_8$	1,769$_4$

Gesamtmittel $\frac{e}{m_0} = 1{,}771_0$ e. m. E.

1) Da $e \cdot P = m_0 \cdot c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right)$.

schwindigkeitsmessungen:

$$\frac{e}{m_0} = 1{,}770_3 \cdot 10^7 \text{ el. m. E.}$$

Was nun den Vergleich des erhaltenen Wertes mit den anderen e/m-Bestimmungen betrifft, so sei zunächst betont, daß unser Wert beträchtlich größer ist (3 Promille), als der in den Lehr- und Handbüchern[1]) gewöhnlich als der wahrscheinlichste angegebene Wert 1,765—1,766 · 10^7 el. m. E. Noch größer (6 Promille) ist die Abweichung von den neuesten e/m-Bestimmungen von Babcock und Houstoun[2]) auf spektroskopischem Wege, bei denen sich 1,761 ergab.

Dagegen ist der hier gewonnene Wert annähernd in Übereinstimmung mit dem bekannten spektroskopischen Resultat von Paschen (1,7686) und mit dem Resultat der genauesten $\frac{e}{m}$-Bestimmung aus der magnetischen Ablenkung nach der Methode von Busch[3]) (F. Wolf; 1,7678). Die Übereinstimmung mit dem letzten Wert wird noch besser, wenn dieser wegen der Umrechnung von int. Volt auf abs. Volt (nach Birge[1])) um 0,0010 auf 1,7689 vergrößert wird.

Die bei den hier beschriebenen Messungen gefundene Abweichung des $\frac{e}{m_0}$-Wertes von den meisten übrigen $\frac{e}{m}$-Bestimmungen liegt schließlich in der gleichen Richtung, wie die Abweichung des neuerdings aus genauen Absolutmessungen der Röntgenwellenlängen von Bearden[2]) und Bäcklin[3]) ermittelten e-Wertes (4,804 bzw. 4,793) von dem bekannten Millikanschen Öltröpfchenwert $e = 4{,}774$. Unter der Annahme, daß h sich wie $e^{1{,}24}$ ändert berechnet Bearden $h = 6{,}604 \cdot 10^{-27}$. Setzt man nun diesen Zahlenwert zusammen mit dem von Bearden erhaltenen Wert $e = 4{,}804$ in die Rydbergformel ein:

$$R_\infty = \frac{2\pi^2 \cdot e^5}{h^3 \cdot c^2 \cdot \frac{e}{m}},$$

so erhält man $\frac{e}{m_0} = 1{,}773$ el. m. E., also ebenfalls einen auffallend großen Wert. Die Abweichung dieses berechneten Wertes von dem hier gemessenen $\frac{e}{m_0} = 1{,}770_3$ ist freilich immerhin noch

1) P. Lenard u. A. Becker geben im Handb. d. Exper. Phys. 1,765 als den wahrscheinlichsten Wert von $\frac{e}{m_0}$ an; W. Gerlach im Handb. d. Phys. 1,766 In der jedem Band des letzteren vorangestellten Tabelle steht 1,765.

2) Phys. Rev. **33**, 268, 1929.

3) F. Wolf, Ann. d. Phys. **83**, 849, 1927.

1) Nach R. T. Birge, Phys. Rev. Suppl. **1**, 44, 1929.

2) J. A. Bearden, Proc. Nat. Acad. **15**, 528, 1929.

3) E. Bäcklin, Diss. Uppsala 1928.

Digitized by Google

so groß, daß die beiderseitigen Fehlergrenzen bereits überschritten zu sein scheinen.

Die Messungen werden nach einigen technischen Verbesserungen der Apparatur sowohl wie der Methode fortgesetzt; der Zweck der vorliegenden Mitteilung war in erster Linie der, zu zeigen, daß die Methode tatsächlich zu Präzisionsmessungen geeignet ist.

München, Inst. f. theor. Physik, Sept. 1929.

H. Kulenkampff (München), Bemerkungen zur Ionisierungswirkung schneller Elektronen.

I.

Die Ionisierungswirkung von Kathodenstrahlen in Gasen ist gerade in den letzten Jahren vielfach nach der quantitativen Seite hin untersucht worden, und zwar speziell in Luft. Es handelt sich dabei um die Bestimmung der von einem Kathodenstrahlelektron auf seinem ganzen Wege erzeugten Gesamtionenzahl S. Die Ergebnisse verschiedener Beobachter stimmen dabei insoweit überein, daß in jeweils beschränkten Geschwindigkeitsbereichen S der Energie des Kathodenstrahlelektrons proportional gefunden wurde. Hinsichtlich der Absolutwerte sowohl als auch bezüglich des allgemeinen Verlaufes über größere Bereiche bestehen aber immer noch erhebliche Unsicherheiten, zumal die Fehlergrenzen der bisherigen Messungen im allgemeinen zu 10 bis 20 Proz. angegeben werden. Dabei ist eine möglichst genaue Kenntnis nicht nur von Interesse aus bekannten rein meßtechnischen Gründen; man darf darüber hinaus Aufschlüsse erwarten über das allgemeinere Problem des Energieumsatzes bei der Absorption von Kathodenstrahlen.

Eine Klarstellung dieser Fragen ist, wie mir scheint, durch neue Untersuchungen von A. Eisl[1]) erzielt worden. Sie wurden ausgeführt durch direkte Messungen an Kathodenstrahlen, da von dieser Methode die größte Genauigkeit und Zuverlässigkeit zu erwarten war. Hierbei treten Elektronen einer genau zu bestimmenden Geschwindigkeit in einen Raum ein, in dem elektrometrisch einmal, bei Hochvakuum, die Anzahl der Elektronen bestimmt wird, sodann mit Luftfüllung von genügend hohem Druck die Zahl der erzeugten Ionen. Nähere experimentelle Einzelheiten sind in der ausführlichen Veröffentlichung von Eisl zu finden; es sei hier nur in Fig. 1 das Ergebnis dieser Messungen wiedergegeben. Dieses zeigt im ganzen Bereiche von etwa 9 bis 60 Kilovolt eine streng lineare Anhängigkeit; der mittlere Energieverbrauch pro Ionenpaar ist also konstant und ergibt sich zu $\varepsilon = 32{,}2$ Volt, mit einer Fehlergrenze, die 1,5 bis 2 Proz. sicher nicht übersteigt. Der Wert für ε ist, wie schon früher bekannt, beträchtlich größer als die (niederste) Ionisierungsspannung von O_2 oder N_2. Es treten also noch andere Energieumsetzungen

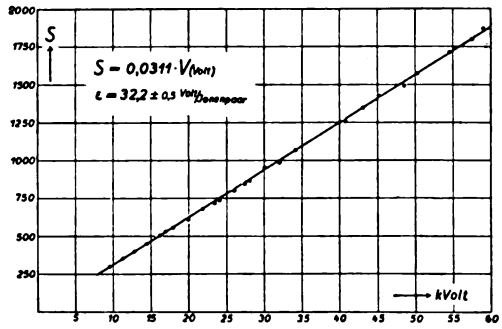


Fig. 1. Gesamtionisierung S in Luft, nach Messungen von Eisl.

auf und es verdient hervorgehoben zu werden, daß das Aufteilungsverhältnis über ein so großes Geschwindigkeitsintervall konstant ist.

Das Bemerkenswerte dieser Tatsache tritt deutlich hervor, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die hier betrachtete integrale Ionisierungswirkung ein recht komplizierter Vorgang ist. Es wird nämlich nur der kleinere Teil der Ionen primär gebildet; den größeren erzeugen sekundär die Elektronen, die aus den primär ionisierten Atomen mit Überschußgeschwindigkeit abgetrennt wurden. Aber schon die primäre Ionisierung ihrerseits wird sich nach bestimmten Gesetzen auf die verschiedenen (K, L, M usw.) Elektronengruppen des Atoms verteilen.

II.

Nachdem jetzt die Integralwirkung mit ausreichender Sicherheit bekannt ist, scheint es mir von Interesse zu sein, an eine Analyse des Vorganges in diesem Sinne heranzugehen. Es soll im folgenden speziell die Frage der primären K-Ionisierung herausgegriffen werden; es möge jetzt entsprechend S_K die Zahl der Atome bedeuten, die ein Kathodenstrahlelektron in der K-Schale zu ionisieren vermag, wieder summiert längs der ganzen Bahn. Diese Größe läßt sich bestimmen aus Beobachtungen über die Intensität von Röntgen-K-Linien in Abhängigkeit von der Kathodenstrahlgeschwindigkeit, gemäß einer

1) A. Eisl, Dissertation der Technischen Hochschule München, Ann. d. Phys., 3, 277, 1929.

Digitized by Google

schon früher von Rosseland[1]) angestellten Überlegung. Die Messungen müssen jedoch so ausgeführt werden, daß auch die Absolutwerte der Intensität bestimmbar sind; da der Nutzeffekt der K-Fluoreszenz[2]) bekannt ist, läßt sich dann S_K leicht berechnen. Außerdem ist es für zuverlässige Resultate erforderlich, die Absorption der Röntgenstrahlen innerhalb der Antikathode experimentell zu bestimmen, da nachträgliche Berechnungen stets sehr unsicher sind; schließlich muß aus einem weiter unten genannten Grunde gleichzeitig die Intensität im kontinuierlichen Spektrum bekannt sein.

Die zahlreichen schon vorliegenden Messungen über Linienintensitäten genügen diesen Bedingungen nicht. Es soll deshalb hier nur Bezug genommen werden auf neue Untersuchungen, die von F. Wisshak ausgeführt worden sind und bei denen gerade die erwähnten Gesichtspunkte in den Vordergrund gestellt wurden. Die experimentellen Einzelheiten, sowie auch nähere Besprechungen der bisherigen Messungen, werden in der demnächst erscheinenden Dissertation von Wisshak zu finden sein. Fig. 2 zeigt an einem Beispiel (*Cu*) den Kurvencharakter, wie er sich hier ergeben hat. Als Abszisse ist die allgemeine und dimensionslose Größe U gewählt, das Verhältnis der Kathodenstrahlenergie V zur Anregungsenergie V_K. Ordinate ist S_K in absoluten Werten. Die Kurve ist aus den gemessenen Intensitäten abgeleitet unter Berücksichtigung der experimentell (durch Drehen der Antikathode) bestimmten Antikathodenabsorption; ferner mußte der Teil der K-Ionisierung in Abzug gebracht werden, der indirekt bewirkt wird durch den innerhalb der Antikathode absorbierten Teil der kontinuierlichen Strahlung, soweit die Frequenzen die K-Frequenz übersteigen. Er läßt sich berechnen, wenn man für die Energieverteilung im kontinuierlichen Spektrum das Gesetz $J_\nu = \text{const} \cdot (\nu_0 - \nu)$ als gültig zugrunde legt und, wie oben bemerkt, die Intensität relativ zur Linienintensität bestimmt.

Zum Vergleich ist in Fig. 2 der Kurvenverlauf eingetragen, wie er sich aus der bekannten Thomsonschen Ionisierungstheorie[3]) ergibt. Thomson berechnet die differentiale Ionisation; man erhält aus seiner Formel durch eine einfache Integration und Einsetzung der numerischen Werte[1])

$$S_K = 0{,}20 \cdot \frac{1}{Z} \cdot (U - 1 - \lg U) \qquad (1)$$

(Z = Ordnungszahl). Man wird von vornherein nicht erwarten dürfen, daß diese Theorie exakt richtig ist; ihre Grundannahmen sind jedoch so

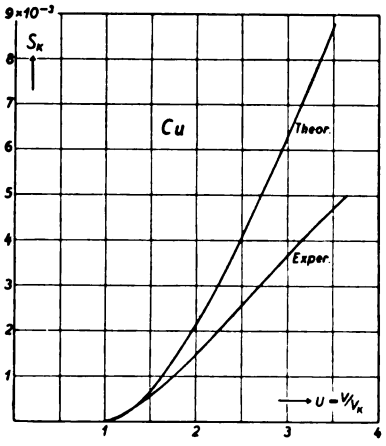


Fig. 2. K-Ionisierung S_K bei Kupfer.
Exper.: Nach Messungen von Wisshak.
Theor.: Berechnet nach Thomson.

einfach und sie bewährt sich im allgemeinen so gut, daß man sie für eine erste Orientierung wohl zugrunde legen darf. Beim zahlenmäßigen Vergleich ist allerdings zu berücksichtigen, daß die experimentelle Bestimmung der Absolutwerte recht schwierig und infolgedessen unsicher ist und daß auch der theoretische Zahlenwert nur in Annäherung richtig sein wird. Beides zusammen bedingt eine Unsicherheit des Vergleiches, die möglicherweise einen Faktor bis etwa 1,5 ausmachen kann.

III.

Im Verlauf der experimentellen und der theoretischen Kurve zeigt sich jedoch ein Unter-

1) S. Rosseland, Phil. Mag. **45**, 65, 1923. Rosseland führt dort bereits zahlenmäßige Berechnungen der K-Ionisierung durch; es muß aber als Zufall bezeichnet werden, daß er überhaupt eine richtige Größenordnung findet. Die von ihm herangezogenen Messungen von Ulrey (Phys. Rev. **11**, 401, 1918) können durchaus nicht in solchem Sinne quantitativ ausgewertet werden.

2) Bei den Berechnungen ist die von L. H. Martin, Proc. Roy. Soc. **115**, 420, 1927 aufgestellte empirische Formel zugrunde gelegt.

3) J. J. Thomson, Phil. Mag. **23**, 449, 1912.

1) Bei der Berechnung tritt die Größe b des Thomson-Whiddingtonschen Gesetzes: $v_x^4 = v_0^4 - bx$ auf. Diese ist hier, in Annäherung, als von der Geschwindigkeit v unabhängig und der Elektronendichte proportional zu $b = 9{,}6 \cdot 10^{42} \cdot \frac{Z}{A} \cdot \varrho$ angenommen (A = Atomgewicht, ϱ = Dichte). Es ist dies ungefähr in Übereinstimmung mit Terrill (Phys. Rev. **22**, 101, 1923), der Zahlenwert ist jedoch gemäß einer früher in anderem Zusammenhang durchgeführten Diskussion (H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **80**, 261, 1926) hier 15 Proz. niedriger angesetzt. — Der Mangel einer zuverlässigen Kenntnis des Geschwindigkeitsverlustes bedeutet eine sehr wesentliche Unsicherheit der theoretischen Berechnung.

Digitized by Google

schied, der trotzdem charakteristisch zu sein scheint. Er tritt deutlicher in Fig. 3 hervor, wo beide Kurven als Kurven 1) und 2) maßstäblich so gezeichnet sind, daß ein Vergleich in dieser Hinsicht leichter möglich ist: die experimentelle Kurve zeigt gegenüber der theoretischen einen systematisch flacheren Verlauf.

Die Thomsonsche Theorie betrachtet nur die Wechselwirkung des Kathodenstrahlelektrons mit einem Atomelektron; eine Störung durch andere Atomelektronen kann auch wohl im Falle der K-Ionisierung keinen wesentlichen Einfluß haben. Dagegen scheint mir der Unterschied beider Kurven auf einen Einfluß des Atomkernes hinzudeuten, und zwar liegt es nahe, diesen mit der Emission der kontinuierlichen Strahlung in Zusammenhang zu bringen. Man wird sich vorstellen dürfen, daß unter Umständen Kathodenstrahlelektronen Quanten der kontinuierlichen Strahlung emittieren und dadurch den größten Teil ihrer Energie verlieren, so daß sie eine K-Ionisierung nicht mehr bewirken können, obwohl sonst — ohne Einwirkung des Kernes — die notwendigen Bedingungen hierfür erfüllt wären. Der Bruchteil der K-Ionisierungen, der in diesem Sinne, gegenüber der theoretischen Erwartung, ausfällt, wird also um so größer sein, je häufiger die Emission von Quanten des kontinuierlichen Spektrums erfolgt.

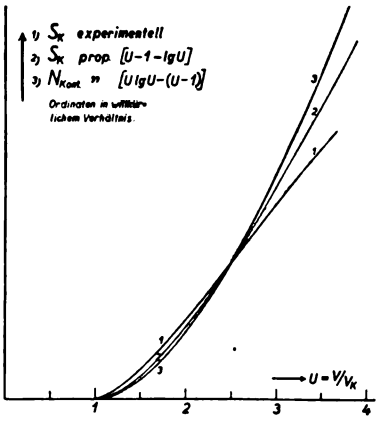


Fig. 3. Zum Vergleich der Kurvenformen.

Zur näheren Veranschaulichung eines solchen Einflusses wird man etwa die Zahl der Quanten im kontinuierlichen Spektrum $N_{\text{Kont.}}$ betrachten können, deren Frequenz $> \nu_K$ (K-Frequenz) ist. Sie läßt sich leicht rechnerisch bestimmen und ist in ihrem Verlaufe als Kurve 3) in Fig. 3 eingetragen. Man bemerkt, daß sie steiler als die Thomsonsche Kurve ansteigt, und zwar, wie die angegebenen Formeln erkennen lassen, dauernd. Im Vergleich mit der flacher verlaufenden experimentellen Kurve[1]) zeigt sich also dem Sinne nach ganz ein Verhalten, wie es auf Grund dieser allgemeinen Vorstellungen zu erwarten ist.

Das gleiche zeigt sich, wenn man für einen konstanten Wert von U die Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z betrachtet (Fig. 4). Allerdings sind die experimentellen Daten in dieser

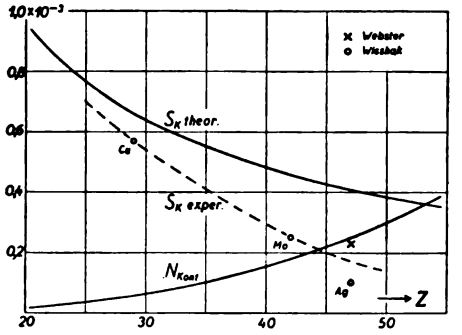


Fig. 4. K-Ionisierung in Abhängigkeit von der Ordnungszahl ($U = 1{,}5$).

Hinsicht noch ziemlich spärlich. Bei den Messungen von Wisshak wurden, außer an *Cu*, weitere Messungen an *Cr* ausgeführt, bei denen jedoch wegen der sehr langwelligen Strahlung eine einigermaßen zuverlässige Bestimmung des Absolutwertes nicht möglich ist, sowie an *Mo* und *Ag*. Auch der letzte Wert ist wenig sicher, da aus technischen Gründen die Messungen hier nur bis wenig oberhalb der Anregungsspannung ausgedehnt werden konnten. Es läßt sich aber gerade hier ein Wert heranziehen, der von Webster[2]) aus etwas andersartigen Messungen bestimmt worden ist. Es dürfte somit der allgemeine Kurvenverlauf, wie er in Fig. 4 gestrichelt eingetragen ist, doch einigermaßen gesichert sein. Der Abfall mit wachsender Ordnungszahl erfolgt also wesentlich rascher als nach der Thomsonschen Theorie, die gemäß Gleichung (1) einen Verlauf prop. $1/Z$ erwarten läßt[3]). Demgegenüber nimmt, auch hier im Sinne der obigen Vermutung, die Zahl der Quanten im Kontinuum $N_{\text{Kont.}}$ rascher zu, und zwar angenähert prop. Z^3.

Bei der eingangs besprochenen Gesamtionisierung wird man besondere Einflüsse dieser

1) Der Unterschied der Kurven 1) und 3) steht im Gegensatz zu Angaben von Webster (Proc. Nat. Acad. **13**, 445, 1927; **14**, 330, 1928). Ich glaube aber, daß die Messungen von Wisshak ihn eindeutig zeigen und daß er auch theoretisch gut begründet ist.

2) D. L. Webster, Proc. Nat. Acad. **14**, 339, 1928.

3) Der Abfall wird flacher, wenn die Größe b des Thomson-Whiddingtonschen Gesetzes nicht, wie oben angenommen, der Elektronendichte proportional ist, sondern bei schwereren Elementen relativ kleiner ist. Der Unterschied der theoretischen und experimentellen Kurve würde dadurch noch vergrößert werden.

Digitized by Google

Art nicht zu erwarten haben. Experimentell stehen zwar den Messungen an Luft auf der einen Seite nur die Messungen an schweren Elementen auf der anderen gegenüber. Es läßt sich aber leicht übersehen, daß gerade bei schweren Elementen, bei denen die Verminderung der Zahl der *K*-Ionisierungen beträchtlich wird, ihr Anteil an der Gesamtionisierung sehr klein bleibt, auch wenn man berücksichtigt, daß eine primäre *K*-Ionisierung sehr viele sekundäre Ionisierungen im Gefolge haben muß.

H. Pose (Halle), Nachweis von Atomtrümmern aus Aluminium durch Messung der Ionisation eines einzelnen *H*-Strahls.

G. Hoffmann und der Verfasser konnten zeigen[1]), daß mit Hilfe des Duantenelektrometers der Nachweis einzelner *H*-Teilchen durch Messung der von ihnen beim Durchlaufen einer Ionisationskammer erzeugten Ionenmengen möglich ist. Im folgenden sollen Messungen, die mit dieser Methode an Atomtrümmern von Aluminium angestellt wurden, mitgeteilt werden.

Apparatur.

Die Grundlage der Messungen bildete das Duantenelektrometer in Verbindung mit der Ionisationskanmmer in derselben Anordnung, wie sie in der oben zitierten Untersuchung verwendet wurde. Fig. 1 zeigt die hohlkugelförmige Ionisa-

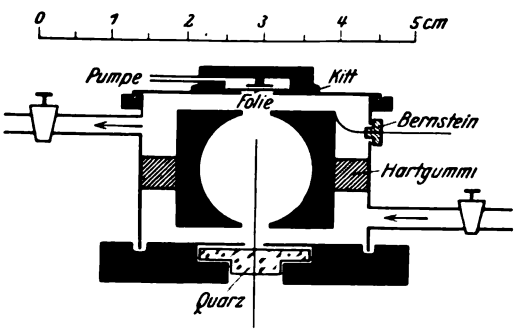


Fig. 1.

tionskammer, deren innere Elektrode aus einem 0,4 mm starken Kupferdraht besteht, der mit dem System des Elektrometers verbunden ist. Als Füllgas diente Kohlensäure, die in einem langsamen Strome von einigen Kubikmillimetern pro Sekunde hindurchgeleitet wurde. Auf die Ionisationskammer, deren obere Öffnung mit einem Glimmerblättchen von 9,9 mm Luftäquivalent verschlossen war, wurde in der aus der Fig. 1 ersichtlichen Weise der Behälter mit dem Poloniumpräparat, der evakuiert werden konnte, aufgekittet. Die Absorptionsfolien und die des zu untersuchenden Metalls wurden in den Behälter zwischen Verschlußfolie und Präparat gebracht.

Die Ladungsempfindlichkeit des Elektrometers, dessen Bewegung photographisch registriert wurde, betrug etwa 3000 Elementarquanten pro mm. Ein *H*-Teilchen erzeugt je nach seiner Geschwindigkeit längs seines Weges in der Ionisationskammer 15 000 bis 20 000 Ionenpaare, so daß jedes *H*-Teilchen einen gut meßbaren Ausschlag im Elektrometer hervorruft. Die Zahl der durch die radioaktive Verseuchung des Materials und des Füllgases hervorgerufenen α-Teilchen betrug 1,2 pro Stunde, während im allgemeinen 15—25 *H*-Teilchen pro Stunde beobachtet wurden, so daß die erste Zahl gegen die letzte im allgemeinen nicht ins Gewicht fällt.

Messungen.

Zwischen Präparat und die Verschlußfolie der Ionisationskammer wurde eine Aluminiumfolie von 30 μ Dicke gebracht. Die aus dem Aluminium in Richtung der Primärstrahlung ausgelösten *H*-Teilchen gelangten durch wahlweise vorgelegte Absorptionsfolien hindurch in die Ionisationskammer. Als Absorptionsfolien wurden Glimmerblättchen benutzt, deren Luftäquivalente mit der Szintillationsmethode bestimmt waren. Für die Messungen mit α-Teilchen von geringerer Energie als derer des Poloniums, wurden zwischen das Präparat und die Aluminiumfolie Goldfolien gelegt, deren Luftäquivalente ebenfalls genau bestimmt waren.

Die Messungen wurden außerhalb der Reichweite der von den α-Strahlen des Poloniums auslösten natürlichen *H*-Teilchen gemacht, außerdem waren die Aluminium- und die zur Absorption benutzten Folien im Vakuum ausgeheizt worden, und somit von adsorbierten Gasen befreit. Der Möglichkeit, daß aus dem Präparat selbst *H*-Teilchen emittiert werden könnten, wurde dadurch Rechnung getragen, daß eine Reihe von Messungen angestellt wurde, bei denen die Aluminiumfolie durch eine solche aus Gold ersetzt war. Es ergab sich, daß bis zu 20 cm Reichweite eine geringe Zahl von *H*-Teilchen auftrat, die jedoch nicht wesentlich störten und bei der Auswertung der Messungen berücksichtigt wurden.

Ergebnisse.

Fig. 2 zeigt die Absorptionskurven von *H*-Teilchen aus Aluminium bei verschiedener Energie der Primärstrahlung. Als Ordinaten sind die

1) G. Hoffmann und H. Pose, Zeitschr. f. Phys. **56**, 405, 1929.

Digitized by Google

auf den ganzen Raumwinkel umgerechneten Ausbeuten an H-Teilchen pro 10^8 α-Teilchen aufgetragen, als Abszissen die Dicken der von ihnen durchlaufenden Absorptionsfolien in Zentimeter Luft von 0^0 und 760 mm. Die Reichweiten der benutzten α-Strahlen sind in demselben Maß

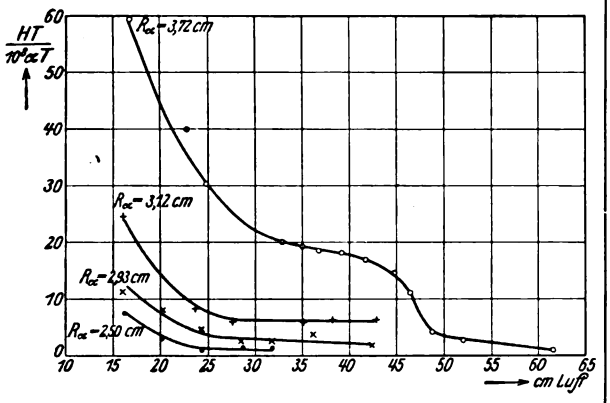


Fig. 2.

angegeben, bei den α-Teilchen von geringerer Reichweite als 3,72 cm bedeuten die angegebenen Reichweiten die Werte, die sich ergeben, wenn die α-Teilchen die Absorptionsfolie senkrecht durchlaufen. Bei α-Teilchen von 3,72 cm Reichweite tritt eine große Zahl von H-Teilchen geringer Reichweiten, bis zu etwa 30 cm auf, eine zweite Gruppe von Teilchen mit Reichweiten bis zu 47 cm und schließlich eine geringe Zahl von Teilchen mit Reichweiten über 60 cm. Die Absorptionskurve zeigt einen Verlauf, wie er vom Verfasser schon früher gefunden wurde[1]), und der in bezug auf die Ausbeuten und die maximale Reichweite der H-Teilchen recht gut mit den von E. A. W. Schmidt nach der Szintillationsmethode gefundenen Werten übereinstimmt[2]).

Mit geringer werdender Energie der Primärstrahlung nimmt die Zahl der Teilchen stark ab. Der Verlauf der Absorptionskurven ist aber ähnlich dem der ersten: bei geringen Absorptionen große Teilchenzahlen, die mit steigender Absorption rasch abnehmen. Von 30 bis 40 cm bleibt dann die Teilchenzahl konstant[3]). Bei höheren Absorptionen werden die Teilchenzahlen so klein, daß bis jetzt keine sicheren Werte angebbar sind. Der durch die statistische Schwankung der Teilchenzahl gegebene Fehler der einzelnen Meßpunkte liegt etwas unterhalb von 10 Proz. bei kleinen Absorptionen, der Fehler der bei höheren Absorptionen gemessenen Punkte, besonders bei den Messungen mit α-Teilchen geringer Energie, ist größer, bis zu 20 Proz.

Interessant ist es, nicht nur die Zahl der H-Teilchen zu betrachten, sondern auch für jeden Meßpunkt die im Mittel von einem H-Teilchen beim Durchlaufen der Ionisationskammer erzeugten Ionenmengen zu ermitteln, was ohne weiteres durch Ausmessen der Stoßgrößen auf den Registrierblättern möglich ist. Dies ist für die mit α-Teilchen von 3,72 cm Reichweite gemessene Kurve geschehen. In Fig. 3 ist außer der Zahl der H-Teilchen die relative mittlere Anzahl der von einem Teilchen beim Durchlaufen der Ionisationskammer erzeugten Ionenmengen eingezeichnet. Diese Kurve steigt bis zu etwa 23 cm schwach an, fällt dann bis zu 33 cm ab, um bis zu 40 cm parallel zur Abszisse zu verlaufen. Dann steigt die Kurve wieder steil an, gerade dort, wo die Zahl der Teilchen sehr rasch abzunehmen beginnt. Dies Verhalten analog einer Braggschen Kurve bei α-Strahlen spricht deutlich dafür, daß hier die Grenze der Reichweite einer Gruppe von H-Teilchen vorhanden ist, und daß sich H-Teilchen am Ende ihrer Reichweite ähnlich verhalten wie α-Teilchen am Ende der Reichweite. Der erste Anstieg der Kurve bei 20 cm ist deshalb nicht so deutlich, weil dort noch relativ zur Gesamtzahl der H-Teilchen eine große Zahl von solchen größerer Reichweiten und damit geringeren Ionisationsvermögens vorhanden ist. Da wir den Mittelwert des Ionisationsvermögens messen, wird folglich der Anstieg weniger steil. Bei dem zweiten Maximum ist die Zahl der Teilchen größerer

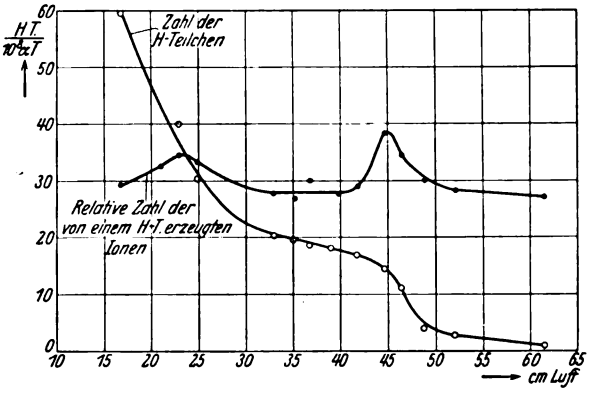


Fig. 3.

Reichweite relativ klein, so daß der Anstieg stärker ist. Schließlich bedingt das Steckenbleiben der H-Teilchen längs des verhältnismäßig langen Weges von 15 mm in der Ionisationskammer eine Abflachung des Maximums, so daß sich zunächst noch keine weiteren Schlüsse

1) Die Naturwissenschaften **17**, 624, 1929.
2) Zeitschr. f. Phys. **42**, 721, 1927.
3) Man vergleiche mit den Ergebnissen von E. A. W. Schmidt, l. c. Ein Vergleich unserer Messungen mit den nach anderen Methoden gefundenen Werten soll demnächst in anderem Zusammenhange erfolgen.

Digitized by Google

auf das Verhalten der H-Teilchen am Ende ihrer Reichweite ziehen lassen.

Es scheint für die Kenntnis der Konstitution des Atomkerns beonders wichtig, den Verlauf von Absorptionskurven der H-Teilchen bei verschiedenen Energien der Primärstrahlung für eine Reihe von Elementen systematisch zu untersuchen. Die mitgeteilten Versuche an Aluminium, das wegen der drei Gruppen von H-Teilchen, die bei seiner Zertrümmerung auftreten, besonders interessant ist, lassen die verwendete Methode zu solchen Messungen geeignet erscheinen.

Diskussion.

Herr Stetter (Wien): Die einwandfreie qualitative Feststellung des Knickes der Absorptionskurve bei ca. 47 cm und damit mindestens zweier, energetisch verschiedener Gruppen von Atomtrümmern aus Aluminium ist ein Erfolg der von den Herren Hoffmann und Pose verwendeten Methode. Eine Andeutung dieses Knickes findet sich schon in den älteren Messungen von E. A. W. Schmidt; wegen der Unsicherheit der damals allein verwendeten Szintillationsmethode war jedoch die Realität des Effektes ungewiß. Die Messung der Ionisation gibt hier, wie Herr Pose gezeigt hat, die entscheidende Stütze dafür.

Die Ausbeuten zeigen eine erfreuliche Übereinstimmung mit den Wiener Resultaten; dies gilt auch für neuere, mit dem Röhrenelektrometer gewonnene Ergebnisse, die bisher nicht veröffentlicht sind. Es handelt sich da nicht um Aufnahme vollständiger Absorptionskurven, sondern nur einiger Punkte knapp über 16 cm (Reichweite der natürlichen H-Strahlen) und gegen Ende der Reichweite. Auch Versuche mit verkürzter Primärstrahlung liegen vor: es zeigt sich ein ähnlicher Gang wie bei Herrn Pose und auch Schmidt fand, daß bei etwa 2 cm Primärreichweite die Atomtrümmer gerade noch nachgewiesen werden können. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die quantitativen Daten, die sich aus derartigen Absorptionskurven ergeben, keine allgemeine Bedeutung haben, weil die Ausbeute doch zu sehr von der geometrischen Anordnung abhängt. Die Unbestimmtheit wird, außer durch den verschiedenen Austrittswinkel an sich, dadurch hereingebracht, daß die Sekundärstrahlen die Substanz selbst und den Absorptionsglimmer verschieden schief durchsetzen; dieser Einfluß läßt sich, wenn man nicht von vornherein Annahmen über die Abhängigkeit der Zahl und Reichweite der Atomtrümmer vom Winkel macht, nicht berechnen. Streng vergleichbar sind daher nur Resultate mit genau der gleichen Anordnung; eine Ausnahme mag nur das äußerste Ende der Absorptionskurve (also die längsten Strahlen betreffend) bilden. Noch mißlicher wird die Sache bei Verwendung von Primärabsorption. Da diese gewöhnlich dicht über dem α-Präparat liegt, gilt die angegebene Primär-Restreichweite nur für einen kleinen, die Absorption annähernd senkrecht durchsetzenden Teil der α-Strahlen, während die schief austretenden Strahlen viel kleinere Restreichweiten haben, ja z. T. die Absorptionsfolie überhaupt nicht mehr durchdringen. Durch diesen Umstand wird eine überaus rasche Abnahme der Zahl der Atomtrümmer mit abnehmender Primärreichweite (z. B. in den Kurven von Herrn Pose) vorgetäuscht, die in Wirklichkeit gar nicht vorhanden zu sein braucht. Es besteht deswegen auch kein Widerspruch zu einer früheren Angabe von E. A. W. Schmidt, die besagt, daß noch 1 cm lange α-Strahlen zertrümmernd wirken können, weil letzteres Resultat nach der retrograden Methode gewonnen wurde, bei der die Winkelbedingungen viel enger sind.

BESPRECHUNGEN.

Maurice et Louis de Broglie, Introduction a la physique des rayons X et gamma. Gr.-8°. 201 S. Mit 27 Textfig. u. 11 Tafeln. Paris, Gauthier-Villars u. Co. 1928. Francs 50.

In der Einleitung sagen die Autoren: Es ist nicht die Absicht dieses Buches, die in einer Reihe von Monographien behandelte Einzeldarstellung dieses Gegenstandes zu vervollständigen und zu modernisieren, vielmehr wurde eine Anzahl von für die Physik besonders aufschlußreichen Erscheinungen herausgegriffen und deren tiefer Einfluß auf die grundlegenden klassischen Vorstellungen über die Natur des Lichtes besprochen. Diese programmatischen Werte kennzeichnen den Zweck des Buches und geben die Richtlinie für seine Disposition. In 14 Abschnitten und einem Anhang werden die folgenden Fragen behandelt: 1. Natur der Röntgen- und γ-Strahlung. 2. und 3. Atomtheorie. 4. Charakteristische Röntgenspektren. 5. Röntgenstrahlen und Struktur der Atome. 6. Kontinuierliche Röntgenstrahlung. 7. Absorption der Röntgenstrahlen. 8. Photoelektrischer Effekt. 9. Der Atomkern. 10. Strahlen sehr kleiner und sehr großer Wellenlänge. 11. und 12. Streuung der Röntgen- und γ-Strahlung. 13. Beugung in Kristallen. 14. Physikalische Optik der Röntgenstrahlen. Anhang: Einige thermodynamische und astrophysikalische Überlegungen.

Das Buch ist, wie es von der Zusammenarbeit zweier Autoritäten auf dem behandelten Gebiet, einem Experimentator und einem Theoretiker, denen die heutige Physik so viel verdankt, nicht anders zu

Digitized by Google

erwarten ist, glänzend geschrieben. Selbst die so reichhaltige deutsche Literatur würde durch eine Übersetzung dieses Werkes noch eine Bereicherung erfahren; wobei das Buch auch sicherlich eine seinem Wert entsprechende Ausstattung erhalten würde.

K. W. F. Kohlrausch.

Handbuch der Astrophysik. Herausgegeben von G. Eberhard, A. Kohlschütter, H. Ludendorff. Band IV: Das Sonnensystem. Bearbeitet von G. Abetti, W. E. Bernheimer, K. Graff, A. Kopff, S. A. Mitchell. Gr.-8°. VIII u. 501 S. Mit 221 Abb. Berlin, J. Springer. 1929. RM 76.—, geb. RM 78.80.

Von dem bereits früher angekündigten sechsbändigen Handbuch erscheint an zweiter Stelle der vierte Band, der dem Sonnensystem gewidmet ist. W. E. Bernheimer in Wien behandelt die „Strahlung und Temperatur der Sonne"; G. Abetti in Florenz „Solar Physics"; S. A. Mitchell in Charlottesville „Eclipses of the Sun"; K. Graff in Wien „Die physische Beschaffenheit des Planetensystems" und A. Kopff in Berlin-Dahlem „Kometen und Meteore". Den weitaus größeren Raum nehmen naturgemäß die Ausführungen über die Sonne ein, wobei Abetti besonders die Spektroskopie der Sonne, und Mitchell die verschiedenen bei totalen Sonnenfinsternissen zu erledigenden Aufgaben behandelt. Das Planetensystem sowie die Kometen und Meteore sind nur kurz dargestellt. Es kann gerade auf Nebengebieten nicht der Sinn eines Handbuches wie des vorliegenden sein, eine vollständige Darstellung der erschienenen Untersuchungen zu bieten. Vielmehr genügt ein Überblick, der eine Orientierung über den Stand des einzelnen Forschungsgebietes ermöglicht, und der durch genügend zahlreiche Literaturangaben die Möglichkeit des weiteren Einarbeitens gibt. In diesem Sinn sind vor allem auch die beiden letzten Kapitel aufzufassen. A. Kopff.

G. Kirsch, Geologie und Radioaktivität. Gr. 8°. 214 S. m. 48 Fig. Berlin, Julius Springer. 1928. RM 16.—, geb. RM 17.40.

Fesselnde Zusammenfassungen über die Frage des Erdalters sind verschiedentlich erschienen. Die schönen Monographien von Hahn und von Holmes erfreuen sich einer weiten Verbreitung. Trotzdem wird man das Erscheinen des vorliegenden ausführlichen Werkes mit Freude begrüßen. Der Verfasser behandelt in diesem nicht nur die Frage des Erdalters und des Wärmehaushaltes der Erde, sondern auch die Frage der Verbreitung der radioaktiven Substanzen und verschiedene andere, den Geologen und den Geochemiker interessierende Probleme ganz ausführlich. Der Verfasser nimmt auf den in radioaktiven Fragen unkundigen Leser weitgehende Rücksicht und schickt seinen weiteren Erörterungen einen sehr klaren „kurzen Abriß der Radioaktivität" voraus. Der Verbreitung der radioaktiven Substanzen werden dann 21 Seiten gewidmet. Der Frage der radioaktiven Stoffe als Energiequellen wird auf 55 Seiten, die der Radioaktivität als selbstregistrierender Uhr auf 58 Seiten besprochen. Im Anhang wird dann die Frage des Heliumvorkommens und die der Verfärbungshöfe erörtert. Das ausgezeichnete Werk ist eine sehr wertvolle Bereicherung der Literatur der Radioaktivität und wird zweifellos in geologischen und geochemischen Kreisen viel Anklang finden.

G. v. Hevesy.

E. Rietschel, Die 3—3½ jährige und die 2jährige Temperaturschwankung. Veröffentl. d. geophys. Inst. d. Univ. Leipzig (Dir. Prof. Dr. L. Weickmann). Zweite Serie. Spezialarbeiten aus d. geophys. Inst. Bd. 4, Heft 1, S. 1 bis 47. Mit 2 Tabellen, 10 Figuren und 23 Karten. Leipzig, Geophysikalisches Institut Talstraße 38. 1929. RM 2.—.

Die vorliegende Arbeit von Rietschel bildet einen weiteren Baustein in den Untersuchungen des Leipziger Instituts und zeigt namentlich mit der vorher besprochenen Abhandlung von Schubert zahlreiche Berührungspunkte. Die Auswahl der beiden Perioden erfolgte hier in Zusammenhang mit dem von Shaw für das Jahr 1894/95 gefundenen doppelten Spiegelungspunkt in den Erträgen der Weizenernte Ostenglands, welche außerdem mit dem vorangegangenen Herbstniederschlag in enger Korrelation stehen. In dem Zeitraum von 22 Jahren (für den Herbstniederschlag 1884—1906, für die Weizenerträge 1885—1907) fand Rietschel zusammenfallende ausgeprägte Maxima der Amplituden bei $^{11}/_{3} = 3.7$ und $^{11}/_{5} = 2.2$ Jahren. Zum Nachweis der physikalischen Realität dieser beiden Perioden wurde wieder die synoptische Darstellung auf Grund der harmonischen Analyse und zwar für das störungsfreie Intervall 1901—1912 gewählt; untersucht wurde aber nicht der örtlichen Schwankungen unterliegende Niederschlag sondern die Schwankungen der Wintertemperatur an Hand von 229 über die ganze Erdoberfläche verteilten Stationen.

Die Analyse ergab für die 3½jährige Temperaturschwankung die Existenz einer stehenden Schwingung (Schaukelbewegung) auf der Nordhemisphäre mit Knotenlinien an der Ostküste Nordamerikas und an der Westküste Skandinaviens. Die gegenseitige 180° Kompensation der Hauptaktionszentren über Rußland, Grönland und Alaska kann als Ausdruck des kontinental-maritimen Systems gedeutet werden und paßt durchaus zu dem Bilde einer stehenden Schwingung. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen zahlreicher anderer Autoren gibt R. folgende Erklärung für die Erscheinung: das allgemeine Zirkulationssystem unserer Atmosphäre hat eine dreijährige Eigenschwingung, welche am ungestörtesten im australisch-malayischen Archipel auftritt (man vgl. hierzu die Ergebnisse von Schubert); sie wird durch einen äußeren periodischen Impuls angeregt, welcher auf die Eigenschwingung derart wirkt, daß ein im Mittel 3½jähriger erzwungener Rhythmus zustande kommt.

Die 2jährige Temperaturschwankung zeigt folgende räumlichen Gesetzmäßigkeiten: Zwei scharf ausgesprochene Amplitudenmaxima liegen inmitten der beiden Kontinente Nordamerikas und Asiens. Das erstere wird durch geschlossene Phasenlinien als Aktionszentrum für eine nach Norden und Süden sich ausbreitende fortschreitende Welle charakterisiert. Über Asien dagegen liegt das Gebiet geschlossener Isophasen (Divergenzgebiet) südlich des eigentlichen Amplitudenmaximums im Bereiche der winterlichen Antizyklone. R. gibt für die Zusammenhänge folgende wahrscheinliche Deutung: Das Divergenzgebiet über Asien (Phasenzentrum) kann als primäres Aktionszentrum des Druckes angesehen werden, als dessen Entstehungsursache vielleicht Schwankungen der Sonnenstrahlung in Frage kommen. Auf dieses Druckzentrum reagieren die Gebiete der Amplitudenmaxima als sekundäre Aktionszentren der eigentlichen zweijährigen Temperaturschwankung mit

Digitized by Google

einer Phasenverzögerung von 90° über Asien und 200° über Nordamerika.

Das großangelegte Studium der Leipziger Schule über das Wellenproblem der Atmosphäre, zu dem die beiden Arbeiten von Schubert und Rietschel einen wertvollen Beitrag liefern, verdient gerade bei den Lesern der vorliegenden Zeitschrift erhöhte Beachtung, da hier gegenüber den bisherigen statistischen Methoden der Korrelation mehr die physikalischen Zusammenhänge in den Vordergrund treten.

Peregrin Zistler.

E. Warburg, Lehrbuch der Experimentalphysik für Studierende. Gr.-8°. XX u. 482 S. Mit 453 Abb. 21 u. 22. völlig neubearbeitete Aufl. Dresden, Th. Steinkopff. 1929. RM 14.—, geb. RM 15.80.

Die letzten Jahre haben uns eine Überfülle von physikalischen Lehrbüchern beschert; dabei ist es erstaunlich und lehrreich, wie verschieden die einzelnen Verfasser die Physik darstellen.

Neben völlig neuen Schöpfungen, wie beispielsweise denen von Wulf und von Westphal stehen altbekannte in neuem Gewande. Zu diesen letzteren ist nunmehr in 21. u. 22. Auflage nach einer Pause von 7 Jahren das Warburgsche Buch getreten. Mit freudigem Staunen entnimmt man dem Vorwort, daß sich der Altmeister der deutschen Experimentalphysik trotz seiner 83 Jahre noch selbst der Neubearbeitung seines Werkes unterzogen hat.

Die Neugestaltung und Ergänzung ist im ganzen Buche spürbar und läßt das nunmehr 36 Jahre alte Buch fast wieder als aus einem Guß erscheinen. Ganz verleugnen kann es allerdings seine Geschichte doch nicht und soll es wohl auch nicht, zumal der Verfasser allenthalben großen Wert auf das geschichtliche Werden unserer physikalischen Erkenntnisse legt. Manche Abbildungen und manche Abschnitte sind ohne Zweifel nur darum noch im Buch enthalten, weil sie vor Jahrzehnten kennzeichnend und wichtig waren; das fällt besonders bei der Darstellung der Elektrizitätslehre auf. Daß die ganze Quanten- und Atomphysik auf nur 8 Seiten abgehandelt wird, erscheint der jüngeren Generation vielleicht zu knapp, doch muß berücksichtigt werden, daß viele hierher gehörige, experimentelle Tatsachen der geschichtlichen Entwicklung folgend in den mehr als die Hälfte des Buches umfassenden Abschnitten über Elektrizität und Optik enthalten sind. Gegenüber anderen Darstellungen mag erwähnt werden, daß die Relativitätstheorie nur mit einem einzigen Satz berührt wird.

Der Geist des Buches ist der alte geblieben; mancher Leser wird sich mit der vielfach unvermittelten Aneinanderreihung von Tatsachen nicht befreunden und zieht eine Darstellung vor, die auf einige wenige einheitliche Gesichtspunkte und Anschauungen aufgebaut ist. Einer solchen mehr künstlerischen Darstellung gegenüber mag das Warburgsche Buch vielleicht nüchtern und trocken wirken und schwerer lesbar sein, dafür ist es aber sicher unabhängiger vom Wandel der Zeiten und Anschauungen und überdies gibt es wohl kein zweites Lehrbuch der Physik, das so frei von Fehlern und Schiefheiten wäre. Geboten werden vor allem verbürgte Einzeltatsachen, die Verallgemeinerungen bleiben vielfach dem Leser überlassen; wer die knappe und zum Nachdenken zwingende Warburgsche Darstellungsweise liebt, wird sich auch dieser neuen Auflage mit Freude und Nutzen bedienen.

Gudden.

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1929/30.

Universität Breslau. **Schaefer:** Experimentalphysik II: Optik, Elektrizität, Atomphysik, 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Senftleben und Bergmann), 3 oder 6, für Mediziner, Pharmazeuten und Landwirte (mit Senftleben und Bergmann), 3, für Fortgeschrittene (mit Steubing, Senftleben und Bergmann), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Reiche, Steubing und Waetzmann), 2 *g*. — **Steubing:** Röntgenstrahlen und ihre Anwendungen, 2; Handfertigkeitspraktikum, 3; Geometrische Optik, 1. — **Reiche:** Mechanik der Kontinua: Elastizität, Hydrodynamik, 5, Übungen, 1 *g*; Ausgewählte Kapitel der höheren Dynamik und ihre Beziehungen zur Quantenmechanik, 1. — **Jüttner:** Die Entwicklung der Relativitätstheorie seit dem Jahre 1918, 2. — **Senftleben:** Theoretische Optik, mit Experimenten, 4. — **Bergmann:** Elektrische Wellen: Theorie, Erzeugung und Ausbreitung, mit Versuchen, 2. —

Universität Hamburg. **Möller:** Technische Wärmelehre und Wärmekraftmaschinen, 2, Übungen, 1; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten Fortgeschrittener, tägl.; Elektrotechnisches Praktikum, 5; Elektrische Maschinen, 1. —

Universität Prag. **Rausch-Traubenberg:** Experimentalphysik I, 5; Einführung in die Physik, 5; Physikalisches Praktikum I, 3 bzw. 6 *g*, für Mediziner, 3 *g*; Physikalisches Kolloquium (mit Frank und Fürth), 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig *g*. — **Frank:** Die Differentialgleichungen der mathematischen Physik, 3; Kausale und statistische Auffassung in der modernen Physik, 2; Seminar für theoretische Physik, 2 *g*. — **Fürth:** Einführung in die theoretische Physik I: Mathematische Einleitung, 3, Übungen, 3; Geschichte des Atomismus, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten für Vorgeschrittene, theoretisch und experimentell, ganztägig *g*. — **Pollak:** Wetterkunde, Wettervorhersage und Methodik des wetterkundlichen Unterrichts, 3; Geophysikalische Anwendungen der numerischen Infinitesimalrechnung I, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, für Vorgeschrittene, tägl. *g*. —

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Wien Dr. Adolf Müller für Chemie.

Ernannt: Der Privatdozent an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Heinrich Menzel zum planmäßigen a. o. Professor für Silicatchemie an der Technischen Hochschule Dresden, der Privatdozent an der Universität Innsbruck Dr. Viktor Obergguggenberger zum a. o. Professor für Praktische Astronomie und Astrophysik ebenda.

Ehrung: Der Professor der Physik an der Universität Leipzig Dr. Peter Debye wurde zum Ehrenmitglied der Chemical Society ernannt.

Gestorben: Der ord. Professor der Chemie an der Universität Zagreb Dr. Gustav Janecek, der frühere Professor der organischen Chemie an der Universität Montpellier Dr. C. Astre.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Digitized by Google

Physics Lib.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 15.70 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 11.20, im Ausland $ 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 22. Ausgegeben am 15. November 1929. Nr. 794. Printed in Germany. 30. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

F. Wolf, Das neue physikalische Institut der Technischen Hochschule Danzig. S. 785—792.

A. Weißberger u. R. Sängewald. Über die elektrischen Momente einiger unstarrer Moleküle. S. 792—801.

F. Schröter und W. Ilberg, Vergleich von Selen- und Photozellen. S. 801—804.

R. Rinkel, Die Bestimmung von c_p/c_v. S. 805.

K. Lichtenecker, Mischkörpertheorie als Wahrscheinlichkeitsproblem. S. 805—809.

Vorträge und Diskussionen des V. Deutschen Physikertages in Prag vom 15.—21. September 1929.

H. Fränz, Zur Zählung von α- und H-Teilchen mit dem Multiplikationszähler. Mit Tafel XXIII. S. 810—812.

H. Wolf. Packungseffekte in den Atomkernen. S. 812—815.

E. Brüche, Über die Wirkungsquerschnittskurven der Kohlenwasserstoffketten. S. 815 bis 817.

M. Wolfke u. J. Rolinski, Über die positive Emission des Palladiums. S. 817—818.

A. Eucken, Chemische Konstanten u. Dampfdruckkonstanten. S. 818—826.

H. Gerdien u. W. Jubitz, Über eine Apparatur zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung fester Körper bei hohen Temperaturen. S. 826—827.

W. Meißner u. H. Scheffers, Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium IV. S. 827 bis 836.

J. Malsch, Dielektrizitätskonstante und Assoziation. S. 837—839.

W. Schottky und W. Deutschmann, Zum Mechanismus der Richtwirkung in Kupferoxydulgleichrichtern. S. 839—846.

Besprechungen:

L. A. Ott, Wassermessungen bei Wasserkraftanlagen. S. 847.

A. Staus u. K. v. Sanden, Der kreisrunde Überfall und seine Abarten. S. 847.

A. Staus, Der Genauigkeitsgrad von Flügelmessungen bei Wasserkraftanlagen. S. 847.

F. Poske, Oberstufe der Physik. S. 847.

F. Poske, Unterstufe der Physik. S. 847.

A. Brill, Vorlesungen über allgemeine Mechanik. S. 847—848.

F. Kiebitz, Radiotechnik VI, Die elektrischen Wellen. S. 848.

Personalien. S. 848.

Angebote. S. 848.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Digitized by Google

Elementare Einführung in die Wellenmechanik

Von
Dr. K. DARROW, New York.
Aus dem Englischen übersetzt u. ergänzt durch Dr. E. RABINOWITSCH, Berlin.
Mit einem Vorwort von Prof. Dr. SCHRÖDINGER, Universität Berlin.

Aus dem Inhalt:

Einleitung / Klassische Mechanik u. Wellenmechanik / Einfache Beispiele von stationären Wellensystemen / Atommodelle der Wellenmechanik / Physikalische Bedeutung der wellenmechanischen Gleichungen / Anwendung der Wellenmechanik auf Mehrkörperprobleme.

VIII u. 102 S. 8°. 1929. Kart. MR. 5.–

Verlag S. Hirzel / Leipzig

Eingegangene Bücher

(Eingehende Besprechung vorbehalten. Rücksendung nicht besprochener Bücher erfolgt in keinem Falle)

Brogli, L. de, Einführung in die Wellenmechanik. Übersetzt von R. Peierls. 8°. IV u. 221 S. mit 14 Abb. im Text. Leipzig 1929. Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H. Brosch. RM 11.—, geb. RM 13.80.

Driesch, H., Relativitätstheorie und Weltanschauung 2., umgearb. Aufl. 8°. VIII u. 106 S. Leipzig 1930. Quelle & Meyer. Kart. RM 3.—.

Grimsehls Lehrbuch der Physik zum Gebrauch beim Unterricht, neben akademischen Vorlesungen und zum Selbststudium. 1. Band: Mechanik, Wärmelehre, Akustik. 7. Aufl. Vollst. neubearb. von R. Tomaschek. 8°. VIII u. 700 S. mit 706 Abb. im Text. Leipzig 1929. B. G. Teubner. Geb. RM 22.—.

Horn, J., Partielle Differentialgleichungen. 2., umgearbeitete Aufl. (Göschens Lehrbücherei I. Gruppe Reine und angewandte Mathematik Bd. 14.) 8°. VIII u. 228 S. mit 8 Abb. im Text. Berlin 1929. W. de Gruyter & Co. Brosch. RM 11.—, geb. RM 12.—.

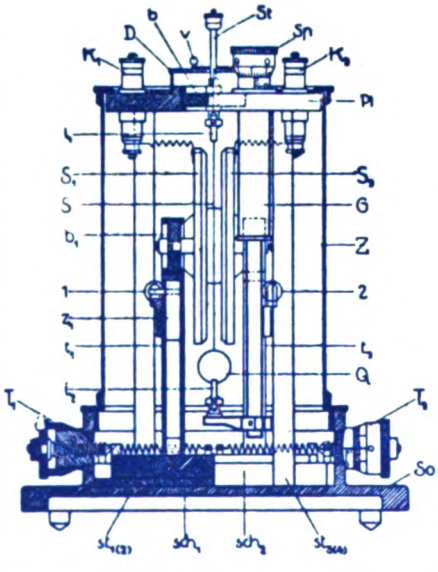
Mache, H., — St. Meyer, Physikalische Beiträge zur Radiumemanationstherapie. (Abhandlungen aus dem Gesamtgebiet der Hygiene, hrsg. v. R. Graßberger Nr. 5.) 8°. 32 S. mit 5 Abb. im Text. Wien 1929. Franz Deuticke. Brosch. RM 2.40 oder S. 3.60.

Oberdorfer, G., Das Rechnen mit symmetrischen Komponenten. Ein Lehrduch für Elektroingenieure und Elektrotechniker. (Sammlung mathematisch-physikalischer Lehrbücher, hsg. v. E. Trefftz Nr. 26.) Kl. 8°. VI u. 74 S. mit 40 Abb. im Text. Leipzig 1929. B. G. Teubner. Kart. RM 5.—.

Richardson, E. G., The acoustics of orchestral instruments and of the orgal. 8°. 158 S. mit 31 Abb. im Text und 19 Tafeln. London 1929. E. Arnold & Co. Geb. sh. 10/6.

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923. Seite 166—170

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 22 — 15. November 1929 — 30. Jahrgang

Redaktionsschluß für Nr. 24 am 1. Dezember 1929.

INHALT:

Originalmitteilungen:

F. Wolf, Das neue physikalische Institut der Technischen Hochschule Danzig. S. 785.

A. Weißberger u. R. Sängewald, Über die elektrischen Momente einiger unstarrer Moleküle. S. 792.

F. Schröter u. W. Ilberg, Vergleich von Selen- und Photozellen. S. 801.

R. Rinkel, Die Bestimmung von c_p/c_v. S. 805.

K. Lichtenecker, Mischkörpertheorie als Wahrscheinlichkeitsproblem. S. 805.

Vorträge und Diskussionen des V. Deutschen Physikertages in Prag vom 15.—21. September 1929.

H. Fränz, Zur Zählung von α- und H-Teilchen mit dem Multiplikationszähler. Mit Tafel XXIII. S. 810.

H. Wolff, Packungseffekte in den Atomkernen. S. 812.

E. Brüche, Über die Wirkungsquerschnittskurven der Kohlenwasserstoffketten. S. 815.

M. Wolfke u. J. Rolinski, Über die positive Emission des Palladiums. S. 817.

A. Eucken, Chemische Konstanten und Dampfdruckkonstanten. S. 818.

H. Gerdien u. W. Jubitz, Über eine Apparatur zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung fester Körper bei hohen Temperaturen. S. 826.

W. Meißner u. H. Scheffers, Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium IV. S. 827.

J. Malsch, Dielektrizitätskonstante und Assoziation. S. 837.

W. Schottky u. W. Deutschmann, Zum Mechanismus der Richtwirkung in Kupferoxydulgleichrichtern. S. 839.

Besprechungen:

L. A. Ott, Wassermessungen bei Wasserkraftanlagen. S. 847.

A. Staus u. K. v. Sanden, Der kreisrunde Überfall und seine Abarten. S. 847.

A. Stauß, Der Genauigkeitsgrad von Flügelmessungen bei Wasserkraftanlagen. S. 847.

F. Poske, Oberstufe der Physik. S. 847.

F. Poske, Unterstufe der Physik. S. 847.

A. Brill, Vorlesungen über allgemeine Mechanik. S. 847.

F. Kiebitz, Radiotechnik VI, Die elektrischen Wellen. S. 848.

Personalien. S. 848.

Angebote. S. 848.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Das neue physikalische Institut der Technischen Hochschule Danzig[1]).

Von F. Wolf.

Mit Beginn des Wintersemesters 1929/30 wird der neue Erweiterungsbau des physikalischen Instituts unserer Technischen Hochschule in Betrieb genommen. Dadurch erfährt das Institut eine ganz wesentliche Umgestaltung und Verbesserung seiner bisherigen Einrichtung, und die große Raumnot, die in den vergangenen Jahren Forschung und Unterricht empfindlich behinderten, hat ein Ende. Die hiesige Hochschule war ursprünglich nur etwa für den dritten Teil ihrer heutigen Besucherzahl bestimmt. Zu Beginn ihres Bestehens belegten im Semester etwa 100 Studierende der Ingenieurwissenschaften und der Chemie die physikalische Experimentalvorlesung und ebensoviele das Anfängerpraktikum. Fachwissenschaftliche Arbeiten wurden nur vom Institutsdirektor und einem, später zwei Assistenten ausgeführt. Dieser ursprünglich recht eng begrenzte Aufgabenkreis des Instituts wurde durch die neuen Anforderungen, die die Zeit nach dem Kriege mit sich brachte, ganz wesentlich erweitert. Die Besucherzahl von Vorlesung und Praktikum erreicht heute jeweils nahezu 300. Zudem wurde die fachwissenschaftliche Ausbildung von künftigen technischen Physikern und Studienreferendaren neu eingeführt. Damit verschob sich der Schwerpunkt der Institutsaufgaben wesentlich nach der wissenschaftlichen Seite hin. Den Kern des Instituts bilden heute, abgesehen vom Direktor und fünf Assistenten, 12 bis 15 experimentell arbeitende Diplomkandidaten und Doktoranden. Außerdem üben sich 10 bis 15 künftige Studienreferendare in der Demonstration physikalischer Unterrichtsversuche. Der wachsenden Überfüllung des Instituts konnte in den letzten Jahren durch Hinzunahme einiger sonstiger Hochschulräume nur sehr mangelhaft abgeholfen werden. Katastrophal blieben die Verhältnisse vor allem im „großen" Hörsaal, wo für 300 Hörer nur 136

1) Vgl. auch den nächstens erscheinenden Aufsatz in der Siemens-Zeitschrift, der in technischen Dingen weiter in die Einzelheiten geht.

Digitized by Google

ordentliche Plätze zur Verfügung standen, während alle anderen auf engstem Raum — zum Schaden der Demonstrationen und zur Qual sämtlicher Beteiligten — auf Notbänken untergebracht wurden oder stehen mußten.

Es ist daher ein sehr großer Dienst für das Institut gewesen, daß Herr Prof. Ramsauer noch vor seiner mehrjährigen Beurlaubung die Durchführung eines großen Erweiterungsbaues mit neuem Hörsaal und zahlreichen Laboratorien bewirken konnte. Den edelmütigen Gönnern unseres Instituts, die die hierzu notwendigen Mittel zu Verfügung stellten, sind wir zu tiefem Dank verpflichtet. Die architektonische Leitung des Baues lag in den Händen des Herrn Geh. Reg.-Rat Carsten. Daß es gelang, alle die vielen baulichen

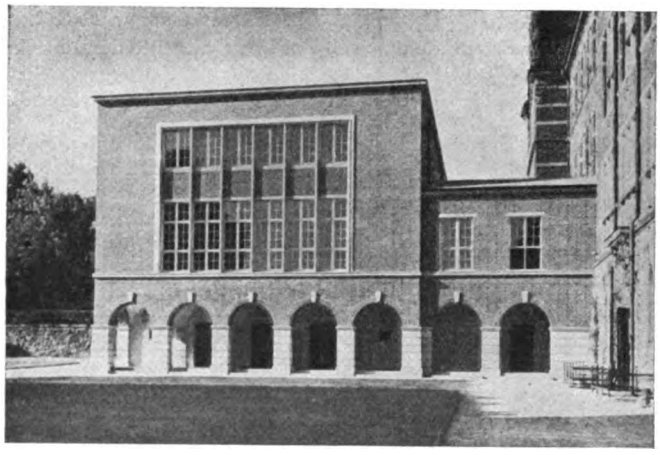


Fig. 1. Außenansicht des Neubaues.

und technischen Sondereinrichtungen für Forschung und Unterricht, die nach der Beurlaubung Herrn Prof. Ramsauers vom Schreiber dieser Zeilen ausgearbeitet und besorgt wurden, zu voller Zufriedenheit durchzuführen, ist das besondere Verdienst unseres Architekten sowie seines vortrefflichen Bauführers, des Herrn Dipl.-Ing. Persicke, die sich allen diesen ungewohnten Schwierigkeiten mit bewundernswerter Langmut und Sorgfalt unterzogen haben.

Der neue Teil, ein wuchtiger, schlichter Bau mit edler Führung der Linien, bildet jetzt zusammen mit dem früheren, im Hauptgebäude der Hochschule gelegenen alten Institut ein großes einheitliches Ganzes, wenn auch bei der Aneinanderfügung der beiden Gebäude im Plan einige kleine Kompromisse nicht zu vermeiden waren. Im folgenden soll eine kurze Übersicht über die jetzige Raumeinteilung und allgemeine Einrichtung gegeben und dann noch besonders auf die neuartige, äußerst zweckmäßige elektrische Schaltanlage eingegangen werden, die im wesentlichen nach den Vorschlägen der Firma Siemens & Halske von ihr zum erstenmal hier verwirklicht worden ist.

Raumeinteilung und allgemeine Einrichtung.

Die Fig. 1 zeigt eine Außenansicht des Neubaues[1]). Seinen Grundriß erkennt man in den Plänen der Fig. 2 und 3 auf der linken Seite wieder. Dieser neue Teil des Instituts hängt mit dem Hauptgebäude der Hochschule an seinen Enden durch zwei Verbindungsbauten zusammen, zwischen denen ein Lichthof übrig bleibt.

1. Hörsaal.

Als wichtigsten Teil birgt der Neubau einen stattlichen Hörsaal mit 400 Sitzplätzen in aufsteigender Anordnung, von denen 92 auf eine besondere, im Plan nicht eingezeichnete Empore entfallen. Er soll, um möglichst stark ausgenutzt zu werden, außer für die physikalische Experimentalvorlesung gleichzeitig als Auditorium Maximum und wohl auch für gelegentliche öffentliche Veranstaltungen der Hochschule dienen. Zu diesem Zweck läßt sich wie in dem neuen Hörsaal des physikalischen Instituts der Technischen Hochschule in München, dem wir überhaupt viele wertvolle Anregungen verdanken, der bühnenartige Vorführungsraum des Saales durch eine schwere rollende Zwischenwand vom Zuhörerraum abschließen. Damit steht dieser für andere Vorträge bereit, ohne daß die physikalische Vorbereitung im Vorführungsraum hinter der Rollwand wesentlich beeinträchtigt wird. Ein Druck auf einen Knopf löst die maschinelle Schließung der Wand aus. An ihr befestigt erscheint gleichzeitig eine große Schreibtafel. Ein leichtes Pult, aus dem Nebenraum hereingeschoben, vervollständigt die Ausstattung des Zuhörerraums zum Hörsaal für nichtphysikalische Zwecke.

Für die Studierenden ist der Saal vom Erdgeschoß des Hauptgebäudes aus durch den vorderen Verbindungsbau und eine geräumige Vorhalle ohne Berührung des eigentlichen Instituts öffentlich zugänglich. Fremde Gäste betreten eine Treppe tiefer im Sockelgeschoß durch die Arkaden eine große Eingangshalle mit Kleiderablage und gelangen von da nach oben.

Der Hörsaal macht im Innern, durchflutet vom Licht acht hoher Fenster mit seinen ruhigen großen Linien und den hellen, fast weißen Farben einen sehr wohltuenden Eindruck. Aus rein subjektiven Gründen wurde für die Demonstra-

1) Für die Herstellung der photographischen Aufnahmen danke ich Herrn Dipl.-Ing. W. Bauer bestens.

Digitized by Google

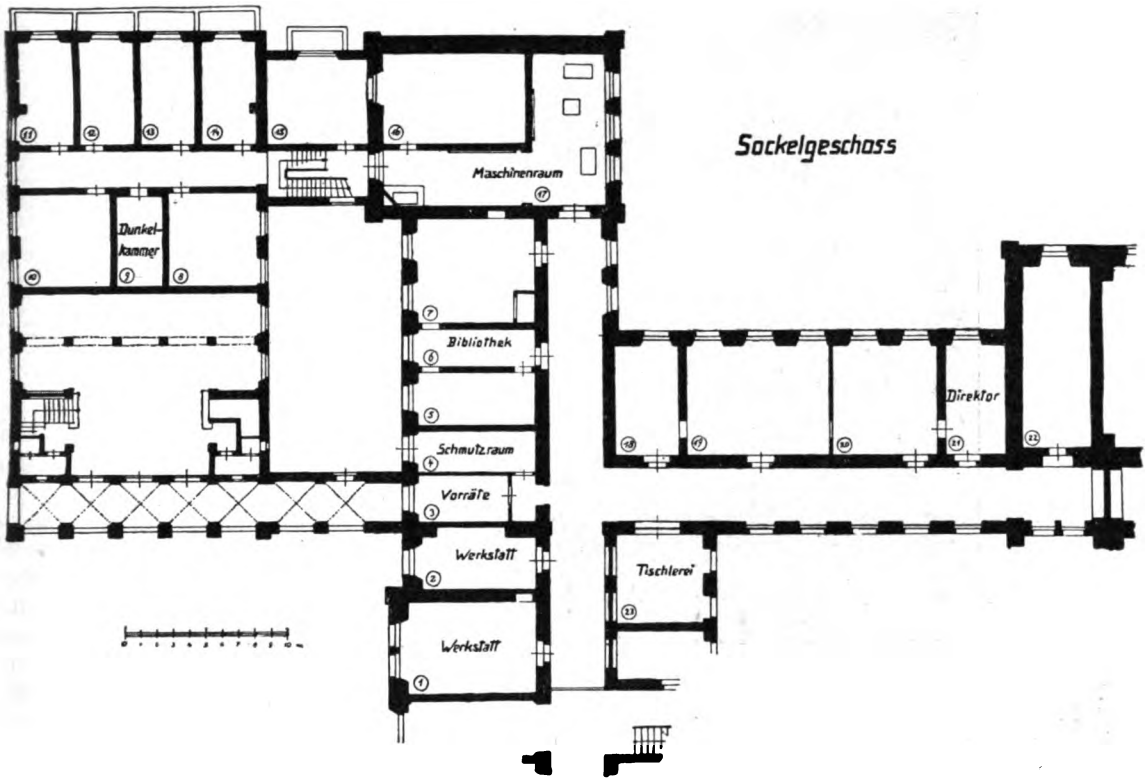


Fig. 2. Grundriß des Sockelgeschosses.

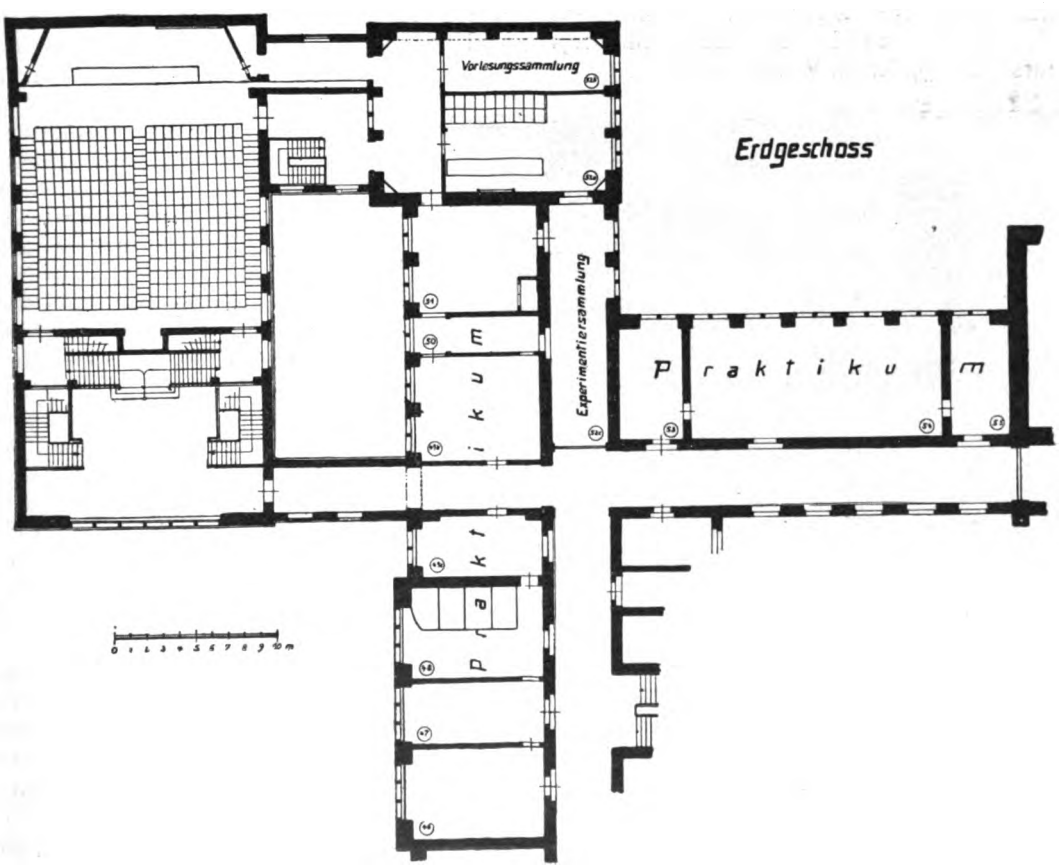


Fig. 3. Grundriß des Erdgeschosses.

Digitized by Google

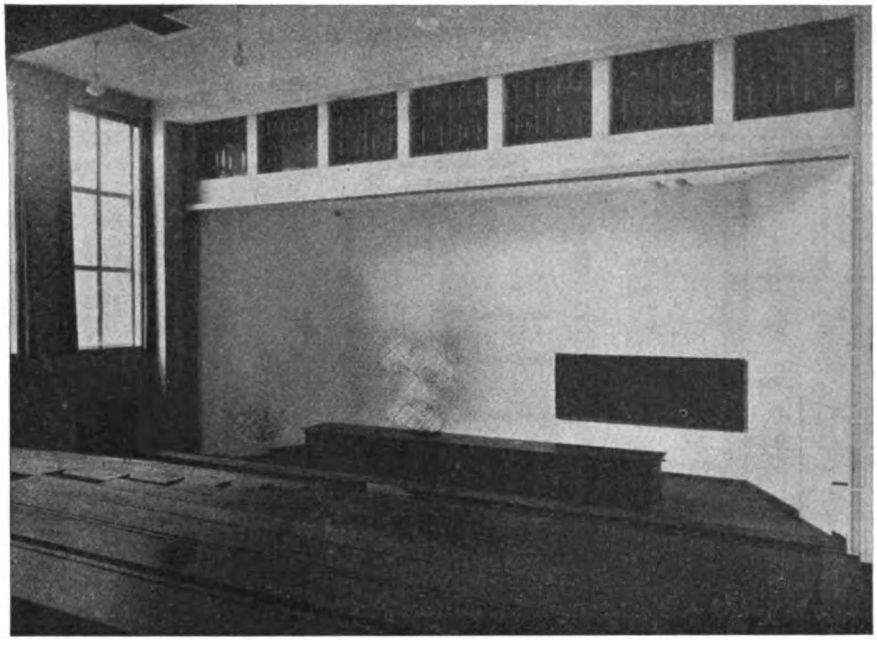


Fig. 4. Großer Hörsaal.

tionen wieder der altbewährte — freilich nach modernsten Gesichtspunkten ausgestattete — Experimentiertisch gewählt. Äußerlich völlig schlicht und glatt ohne irgendwelchen sichtbaren Mechanismus steht er inmitten des Vorführungsraumes (Fig. 4), dessen Wände bis auf die rechts

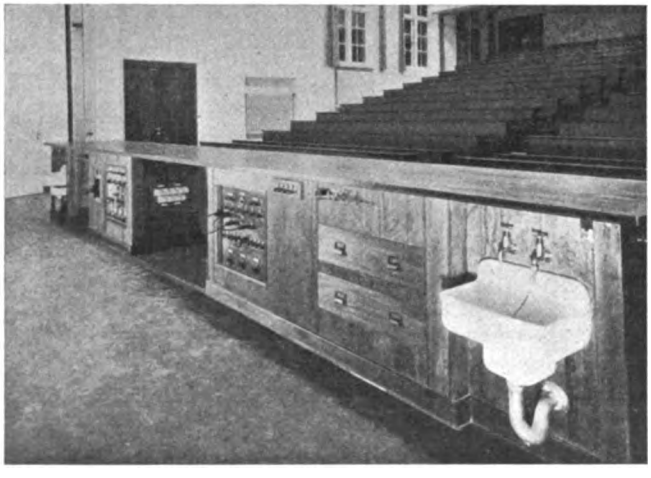


Fig. 5. Rückseite des Demonstrationstisches.

von der Mitte liegende feste Tafel glatt und völlig weiß gehalten sind. Sie sollen einen ruhigen Hintergrund bieten und für beliebige Demonstrationen als Projektionsflächen dienen. Einige auf der linken Seite der Rückwand eingelassene Bolzen, an denen gelegentlich Demonstrationsapparate befestigt werden können, wirken nicht störend. Keinerlei Schalttafeln, Widerstände, Leitungen und dergleichen lenken den Hörer ab. Alle diese rein technischen Hilfsmittel sind von den Wänden weggenommen und nach dem Vorbild des neuen Münchener Saales im Experimentiertisch verborgen, von dessen Rückseite aus sie bedient werden (Fig. 5). Dort befinden sich zwei Schalttafeln für die Wahl, Regelung und Messung der Experimentierströme mit festen Verbindungen nach vier an verschiedenen Punkten des Tisches unauffällig angebrachten Abnahmestellen, ferner eine besondere Hochspannungsabnahme, die bei Bedarf durch die Tischplatte nach oben herausgeführt werden kann. Ein kleines Klemmentäfelchen ist mit zwei Spiegelgalvanometern verbunden, deren Lichtzeiger auf transparenten Skalen unter der Decke des Vorführungsraumes spielen können. Ferner enthält der Tisch in zweckmäßiger Verteilung die nötigen Anschlüsse für Gas, Wasser, Lichtstrom und auch für Vakuum. Der mittlere Teil der Tischplatte und die davorliegende Vorderwand sind herausnehmbar. Über der Experimentierbühne ist noch ein besonderer, durch Wendeltreppe erreichbarer Raum in den Hörsaal eingebaut, von dem aus man durch Löcher im Boden beliebige Hängeversuche in den Experimentierraum hinablassen kann. Diapositive sollen gewöhnlich vom Demonstrationstisch selbst aus je nach Bedarf auf eine der beiden in Fig. 4 sicht-

Digitized by Google

baren Schrägwände der Bühne geworfen werden. Bei eigentlichen Lichtbildvorträgen ist auch Projektion von der Nische in der Hörsaalrückwand aus möglich. Die Verdunkelung geschieht automatisch durch elektrischen Antrieb.

2. Erdgeschoß.

Die Sammlung für die Experimentalvorlesung ist im alten Bau in möglichster Nähe des Hörsaals (Fig. 3, Erdgeschoß, 52b) untergekommen, so daß die Apparate auf kürzestem Weg zum Vorführungsraum gebracht werden können. Zur Vermeidung gegenseitiger Störungen sind dagegen alle für Laboratoriumszwecke dienenden Apparate und Vorräte, soweit sie nicht in Gebrauch sind, getrennt hiervon in einem besonderen Raum (52c) aufbewahrt. Im übrigen birgt das Erdgeschoß vor allem die Abteilungen des Anfängerpraktikums mit seinen etwa 100 einzelnen Aufgaben, das damit für die Studierenden ebenfalls ohne Betreten des eigentlichen Instituts zugänglich ist. Die Räume der Südseite (53, 54, 55) enthalten die „Wärme" und die „Elektrizität", drei Räume der früheren Ostfront (48 bis 50) die „Optik". Einer von ihnen (48) wurde für Dunkelversuche durch Zwischenwände in einzelne Kammern unterteilt. Die „Mechanik" ist in einem Saal des Neubaus untergekommen, der sich im Stockwerk über der Vorhalle des Auditorium Maximum befindet und in den Plänen nicht wiedergegeben ist. Dem Lehrstuhl für theoretische Physik dienen die im Norden an die Praktikumsabteilung „Optik" anstoßenden Räume (46, 47). Der zugehörige kleine physikalische Hörsaal befindet sich eine Treppe höher im Hauptgebäude der Hochschule. Ein Überrest des früheren großen Hörsaals (52a), der noch die alte Experimentieranlage und einige Bankreihen behalten hat, ist für die Demonstrationsübungen der künftigen Studienreferendare, für den Glasblasekursus und ähnliches bestimmt. Schließlich bleibt zwischen ihm und der Praktikumsabteilung „Optik" noch ein Laboratoriumsraum (51) übrig.

3. Sockelgeschoß, Laboratoriumseinrichtungen.

Das eigentliche physikalische Institut befindet sich eine Treppe tiefer im Sockelgeschoß (Fig. 2). Die Werkstätten bewachen den einzigen Eingang. Links liegen die beiden mit zahlreichen guten Werkzeugmaschinen ausgestatteten Mechanikerwerkstätten (1, 2), die große für Gehilfen, Lehrlinge und Praktikanten, die kleine für den Meister. Rechts vom Eingang liegt die Tischlerei (23). Von der Einrichtung einer besonderen Praktikantenwerkstatt wurde bewußt abgesehen, da das unbeaufsichtigte Arbeiten der Praktikanten erfahrungsgemäß oft nur wenig erfreuliche Früchte trägt. An die Mechanikerwerkstätten schließt sich ein Raum für ihre Vorräte an (3), hieran ein Schmutzraum (4) für Arbeiten mit Quecksilber, Glasschleiferei, Ladung tragbarer Akkumulatoren und anderes. Der übernächste Raum (6) enthält die kleine Institutsbibliothek. Das Direktionszimmer liegt auf der Südseite (21), daneben das Laboratorium des Direktors (20). Der jetzige Maschinen- und Schaltraum (17) wurde aus dem ehemaligen Maschinenraum durch Hinzunahme eines Nachbarzimmers gewonnen. Leider ließ es sich nicht vermeiden, daß er gleichzeitig als Durchgang nach den Neubaulaboratorien und nach der inneren Treppe zum Erdgeschoß dient. Wenigstens konnten Maschinen und Schalttafeln so angeordnet werden, daß sie nicht stören und auch keinen Schaden leiden.

Alle übrigen Räume (5, 7 bis 16, 18, 19 und 22) des Sockelgeschosses und der schon genannte im Erdgeschoß (51) werden als Laboratorien und Arbeitszimmer für Assistenten und Praktikanten verwandt. Der vom Maschinenraum umgrenzte Raum (16) soll voraussichtlich bald eine Stabilivoltanlage aufnehmen und zusammen mit seinem Nachbarzimmer (15) für die einschlägigen Arbeiten vorbehalten bleiben. Im Neubau liegt noch eine geräumige Dunkelkammer (9) mit vorzüglicher Einrichtung für photographische Zwecke. Die Laboratorien sind mit allem Notwendigen aufs beste versehen. An den Wänden befinden sich Leisten oder Dübel zum Aufhängen von Gegenständen und Verspannen von Drähten, teilweise auch Holz- und Steinkonsolen zum Aufbau von Elektrometern und Galvanometern. Die Fenster können durch Rollvorhänge aus schwarzem Filz verdunkelt werden. Gute Beleuchtung, Gas, Wasser, Steckdosen und Wandarme sind reichlich vorhanden und mit Rücksicht auf die Versuchsaufbauten möglichst zweckmäßig verteilt. Die hochherzige Stiftung einer großen Hochvakuum-Ölpumpe durch die Firma Siemens & Schuckert, Nürnberg, ermöglichte im neuen Teil des Instituts die Einrichtung einer fest eingebauten zentralen Vakuumanlage, die im Hörsaal und in den Laboratorien durch auf die Metallröhren aufgekittete Glashähne mit Schlaucholiven und Quecksilbermanometern verschlossen ist und das Vorvakuum für Arbeiten mit Diffusionspumpen liefert. Von der Einrichtung einer Druckluftanlage wurde abgesehen, da wir mit kleinen transportabeln Druckluftbomben für alle Zwecke die besten Erfahrungen gemacht haben. Diese werden gefüllt am Kompressor unserer im Maschinenraum aufgestellten Luftverflüssigungsanlage, die die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft gestiftet hat

Digitized by Google

Jedes Laboratorium enthält fünf verschiedene gesicherte, hochisoliert zugeführte Anschlüsse an eine konstante Spannungsquelle für elektrometrische Meßzwecke. Für den alten und den neuen Bau steht hierzu je eine besondere 300-voltige Kleinakkumulatorenbatterie zur Verfügung, die jeweils in dem betreffenden Korridor Aufstellung fand. Auf der Ladetafel für die Batterie des Neubaues wird gleichzeitig die Spannungsquelle für eine elektrische Zentraluhranlage mit bedient, die wir ebenfalls einer Stiftung verdanken. Die Hauptuhr hängt im Raum 8, Nebenzifferblätter befinden sich im großen Hörsaal und an verschiedenen Stellen der Korridore. Auf die Laboratoriumsschalttafeln für Experimentierströme soll erst im Zusammenhang mit der gesamten Schaltanlage eingegangen werden.

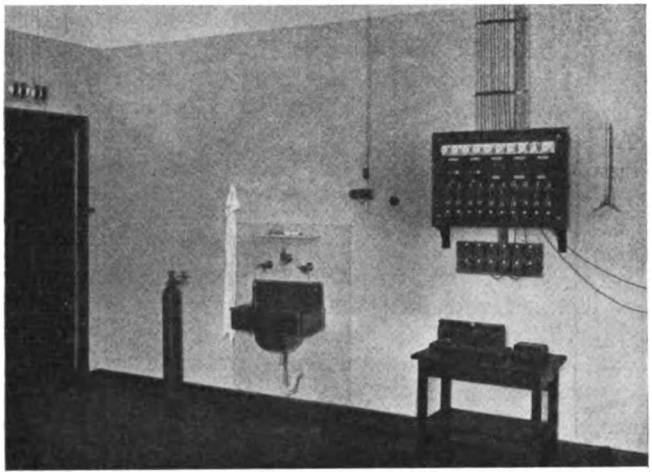


Fig. 6. Ausschnitt aus einem Laboratorium.

Die Fig. 6 zeigt einen Ausschnitt aus einem Laboratorium des Neubaues (10). Links über der Tür erkennt man die vom Institut selbst gebaute Abnahmestelle mit Sicherungen für die Elektrometerspannungen. Dann folgen nach rechts zunächst eine der hier üblichen Druckluftbomben, das Wasserbecken, weiter der Anschluß der festen Vakuumanlage, ein Lichtsteckkontakt, die Experimentierschalttafeln und schließlich ein Gasanschluß.

Die elektrische Experimentieranlage.

1. Stromquellen.

Das Institut bezieht seine ganze elektrische Energie in Form von Gleichstrom von 220 Volt aus dem Hochschulnetz. Dieser Netzstrom ist allen Laboratorien sowie den Hörsälen unmittelbar zugeführt zur Entnahme größerer Leistungen, bei denen es weniger auf gute Konstanz ankommt. Ferner werden damit Umformeraggregate angetrieben. Das erste enthält einen Gleichstromgenerator von 10 kW bei 230 Volt Spannung. Durch Fremderregung läßt sich die Spannung in dem weiten Bereich von 20—320 Volt regulieren. Die Maschine dient vor allem der Ladung der Akkumulatorenbatterien, außerdem für Experimentierzwecke. Das zweite Aggregat erzeugt durch einen Synchrongenerator Drehstrom von 9 kVA bei $\cos\varphi = 0{,}8$ und der Spannung $3 \times 220/127$ Volt. Der Nulleiter ist herausgeführt. Durch Regelung des Erregerstroms kann die Spannung bis auf 50 Proz. des Nennwertes herabgedrückt werden. Die Drehzahl des Motors läßt sich zwischen 1280 und 1600 pro Minute variieren, was eine Frequenzveränderlichkeit von 43—53 Hertz bedingt. Der Motor wird gleichzeitig dazu verwandt, mittels Riemens den Kompressor für die Luftverflüssigungsanlage anzutreiben. Die dritte, schon ältere Maschine liefert hochgespannten Gleichstrom von maximal 4500 Volt und 0,2 Amp. Auch diese Spannung läßt sich in weitesten Grenzen variieren.

In allen Fällen, wo es auf konstante Stromverhältnisse ankommt, werden die Akkumulatorenbatterien verwandt, die im Keller der Hochschule untergebracht sind. Es stehen im ganzen 330 Volt in 165 Zellen mit der höchstzulässigen Entladestromstärke von 45 Amp. zur Verfügung. Bei sehr vielen der hiesigen Arbeiten ergab sich immer wieder die Notwendigkeit der Unabhängigkeit der benutzten Stromquellen voneinander. Man denke sich nur beispielsweise Untersuchungen an irgendwelchen Korpuskularstrahlen, die etwa erzeugt, beschleunigt, abgelenkt, verzögert und elektrometrisch gemessen werden sollen. Obwohl hierzu zunächst tragbare Akkumulatoren und Spannungskästen zur Verfügung stehen, mußte doch auch die fest aufgestellte Batterie in möglichst viele einzelne Gruppen unterteilt werden, deren Enden völlig unabhängig voneinander der Verteileranlage zugeführt sind. Es stehen auf diese Weise die folgenden 10 selbständigen Batterien zur Verfügung:

50 V.;
50 V.;
50 V.;
50 V.;
50 V.;
20 V.;
20 V.;
20 V. unterteilt in 2×10 V.;
10 V. unterteilt in 4 und 6 V.; schließlich
10 V.,

Digitized by Google

die sich natürlich auch zu beliebigen größeren Spannungen zusammenschalten lassen. Ferner ist für reine Spannungszwecke eine kleinere Batterie für nur 1,2 Amp. maximalen Entladestrom von 170 Volt vorhanden, die noch einen Abzweig zur Entnahme der Teilspannungen 100 und 70 Volt besitzt.

2. Verteilung der Stromquellen.

Die Bedienungsschalttafeln der Maschinenumformer befinden sich im Maschinenraum in unmittelbarer Nähe der Aggregate selbst. Der Drehstrom wird von da aus den Hörsälen und allen Laboratorien zugeführt, zum Teil nur in zwei Phasen, *RS*, *ST* oder *RT*. Die Hochspannung kann im großen Hörsaal und sonst nur an einzelnen Stellen des Instituts abgenommen werden. Der Maschinengleichstrom ist — dadurch beliebig wählbar — dem großen Kreuzschienenverteiler zugeführt, der etwa 2×4 m² Wandfläche des Maschinenraums einnimmt. Der Kreuzschienenverteiler besitzt 24 horizontale, verdeckte Primärmaschinen, an die die Leitungen der genannten Gruppen der Batterie für starken Strom und der Maschinengleichstrom angelegt sind. Von den 59 vertikalen, vorderseitig angebrachten Sekundärschienen führen 46 Wahlleitungen nach Laboratorien und Hörsälen. Zwei Schienen dienen zur Ladung, und eine kann zur Erdung verwandt werden. Der Zweck der restlichen 10 Schienen wird weiter unten klar. Neben den Schienen ist noch eine vertikale Reihe von Steckbuchsen vorhanden, an denen die nötigen Verbindungen beim Hintereinanderschalten der einzelnen Teilbatterien hergestellt werden.

Außer diesem Verteilungssystem für starke Ströme besitzt das Institut noch ein zweites sog. „Hausleitungssystem", das mit maximal 25 Amp. belastbar ist. Die Hausleitungszentrale, ebenfalls im Maschinenraum, enthält einfach 64 Klemmschrauben mit isolierten Köpfen, an denen diese schwächeren Leitungen nach den Zimmern und Sälen angelegt sind und mittels isolierter, mit Polschuhen versehener Kabel zusammengeschaltet werden können. Das Hausleitungssystem wurde aus verschiedenen Gründen eingeführt. Einmal sollte dadurch dem großen Übelstand abgeholfen werden, daß bisher das alte Institut teilweise nur sehr mangelhaft mit Wahlleitungen versehen war. Oft hatten mehrere, in einem Fall fünf Zimmer nur ein Paar Wahlleitungen gemeinsam zur Verfügung. Jetzt sendet das Hausleitungssystem außerdem noch mindestens ein, in manchen Fällen auch mehrere Leitungspaare in jeden Raum. Zur Versorgung dieser Leitungen mit Batteriestrom dienen die oben erwähnten restlichen 10 Sekundärschienen des Kreuzschienenverteilers, die nach 10 besonderen Klemmen auf die Hausleitungszentrale hinübergeführt sind und dort mit den Zimmerleitungsklemmen verbunden werden können. Desgleichen enden hier in drei weiteren Klemmen die Anschlüsse der Spannungsbatterie von 170 Volt, die demnach auf dieselbe Weise in die Arbeitsräume geleitet wird. Auch zur Fernregelung der Maschinensätze von den Sälen und Zimmern aus können die Hausleitungen verwandt werden. Die betreffenden Erregerleitungen sind zu diesem Zweck ebenfalls über besondere Klemmen der Hausleitungszentrale geführt. Schließlich ermöglicht das Hausleitungssystem die elektrische Verbindung beliebiger Räume untereinander. Es werden dadurch Fernversuche, etwa Fernauslösungen, Fernregistrierungen und ähnliches möglich.

3. Die Verbraucherstellen, Querverbindungen.

Über die Benutzung der Stromquellen und Wahlleitungen durch die einzelnen Verbraucherstellen ist noch folgendes zu sagen: Im großen Hörsaal sind Netzstrom von 220 Volt und Drehstrom auf die im linken Teil des Experimentiertisches eingelassene Marmortafel gelegt und werden von hier aus bedient. Auf der rechten Tafel enden sechs Leitungen des Kreuzschienenverteilers in Steckbuchsen, so daß man sich noch im Saal durch Stöpseln verschiedene Spannungen wählen kann. Außerdem sind hier sechs Hausleitungen zugeführt für die Fernregelung der Maschinen und ähnliche Zwecke. Zu jeder Schalttafel gehört noch ein großer Regler, außerdem je ein Strom- und ein Spannungsmesser zur Kontrolle für den Vorführenden, kleine Profilinstrumente, die von oben her in die Platte des Experimentiertisches eingelassen und mit dickem Glas bedeckt sind, ohne die Ebenheit der Tischfläche zu stören.

Die Laboratorien besitzen jeweils zwei Marmortafeln, von denen die eine, große, mit Sicherungen, Hebelschaltern und Abnahmeklemmen, die andere, kleinere, nur mit Abnahmeklemmen versehen ist. In jedem Raum trägt die Haupttafel den Netzstarkstrom und Wechsel- oder Drehstrom, außerdem in einzelnen Fällen verschiedene Anzahlen von Wahlleitungen des Kreuzschienenverteilers. Im alten Institut sind es durchweg nur zwei, im neuen gewöhnlich vier, in den großen Räumen sogar sechs Wahlleitungen. Die kleineren Klemmentäfelchen, die unmittelbar unter den Haupttafeln angebracht sind, enthalten die Enden der Hausleitungen und vermehren damit die Anzahl der unabhängig voneinander zuführbaren Batterien. Um in dieser Beziehung die Möglichkeiten noch zu vergrößern, — um beispielsweise auch dann noch mehrere Spannungen

Digitized by Google

unabhängig voneinander zuführen zu können, wenn die Hausleitungen des betreffenden Raumes etwa für Fernregistrierung besetzt sind — hat Siemens & Halske folgende hübsche, einfache Einrichtung getroffen: Die kleinen Täfelchen der Laboratorien wurden mit viel mehr Klemmen versehen, als der zugeführten Anzahl der Hausleitungen entspricht. In diesen Klemmen enden tote Leitungen, die jeweils von entsprechenden Klemmen der Täfelchen in beiden Nachbarzimmern ausgehen. Die Fig. 7 zeigt diese Verhältnisse für drei aufeinanderfolgende Laboratorien des Neubaues. Durch diese Einrichtung ergibt sich — ganz abgesehen von den an sich nützlichen Verbindungen zwischen benachbarten Räumen — die Möglichkeit, mittels dieser Verbindungsleitungen im Bedarfsfall von den Haupttafeln oder auch von den Hausleitungen der Nachbarzimmer aus durch rasch zusammengeklemmte Drahtverbindungen weitere Stromkreise in einen Raum zu führen. Wenn nötig, lassen sich derartige Verbindungen natürlich auch über mehrere Zimmer hinweg zusammenholen. Freilich geschehen solche Schaltungen immer auf Kosten der Unabhängigkeit der benachbarten Arbeitsstellen, aber die Möglichkeiten, die sich durch diese Einrichtung ergeben, sind jedenfalls unglaublich zahlreich und daher für unsere physikalischen Zwecke äußerst wertvoll.

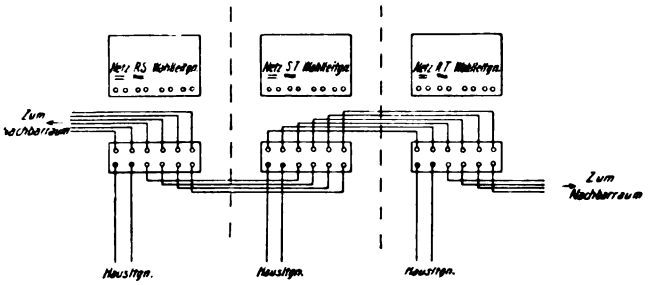


Fig. 7. Prinzip der Leitungsführung nach den Laboratorien.

Danzig-Langfuhr, im Juli 1929.

(Eingegangen 14. September 1929.)

Über die elektrischen Momente einiger unstarrer Moleküle.

Von Arnold Weißberger und Rudolf Sängewald[1]).

(Aus dem Chemischen Laboratorium und dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig.)

Das Vorhandensein elektrischer Momente bei Verbindungen des Typus Ca_4[2]) und bei p-Disubstitutionsprodukten von Benzol und Diphenyl[3]) mit gleichen sauerstoffhaltigen Substituenten wurde in Übereinstimmung mit Folgerungen aus anderen chemischen und physikalischen Daten[4]) damit erklärt, daß die Valenzen des Sauerstoffes im Winkel zueinander stehen und die Substituenten bei Drehbarkeit um einfache Bindungen auch nichtzentrosymmetrische Lagen zueinander einnehmen. Verbindungen deren elektrische Momente hiervon abhängen, werden unstarr[5]) genannt. Ihre Existenz steht in Einklang mit den Annahmen der klassischen Stereochemie über die Beweglichkeit einfach gebundener Gruppen[6]). Die quantitative Beschreibung dieser Erscheinungen kann die Möglichkeit zu näherem Einblick in jene Bewegungsverhältnisse bieten, besonders wenn es gelingt die Vektortheorie der elektrischen Momente auf unstarre Moleküle auszudehnen[7]), um die bei diesen

1) Die Verfasser sind Herrn Prof. Debye aufrichtig dankbar für die Vermittlung und Förderung ihrer Zusammenarbeit, in der W. nach stereochemischen Gesichtspunkten Verbindungen auswählt, präpariert und die Ergebnisse der von S. durchgeführten und beschriebenen physikalischen Messungen und Berechnungen diskutiert.

2) L. Ebert, R. Eisenschitz u. H. v. Hartel, Phys. Chem. B **1**, 94, 1928; J. Estermann, Phys. Chem. B **2**, 287, 1929.

3) J. W. Williams, Physik. Zeitschr. **29**, 271, 1928; A. Weißberger u. J. W. Williams, Phys. Chem. B **3**, 367, 1929.

4) J. Piccard, Helv. chim. act. **7**, 800, 1924; A. Eucken, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **16**, 408, 1920; El. Chem. **26**, 377, 1920; vgl. aber A. Eucken u. L. Meyer, Physik. Zeitschr. **30**, 397, 1929; F. Hund, Zeitschr. f. Physik **31**, 81, 1925.

5) K. Højendahl, Studies of Dipole-Moment, Kopenhagen 1928, S. 61; Physik. Zeitschr. **30**, 391, 1929; K. L. Wolf, Phys. Chem. B **3**, 128, 1929; A. Weißberger u. J. W. Williams l. c.

6) K. Højendahl, l. c., W. Hückel, Phys. Chem. B **2**, 451, 1929. A. Weißberger, Physik. Zeitschr. **29**, 272, 1928.

7) Die obenzitierten Autoren verstehen unter unstarren (pliable) Molekülen solche, in denen winkelige Gruppen auch ohne Störung durch elektromagnetische Felder nicht die symmetrischsten Lagen zueinander einnehmen, sondern gegeneinander drehbar sind. G. Jung und A. Schleede (Phys. Chem. B **4**, 207, 1929) untersuchen theoretisch die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Momente unstarrer Moleküle unter der Annahme, daß die bei ihnen beobachteten Dipolmomente durch die angelegten

Digitized by Google

gefundenen Dipolmomente stereochemisch auszuwerten.

Wir untersuchen deshalb unstarre Verbindungen auf ihre elektrischen Momente und teilen im Folgenden einige Ergebnisse über deren Abhängigkeit vom Solvens, sowie von Größe, chemischer Zusammensetzung und Stellung der Substituenten mit.

1. Zunächst vergewisserten wir uns darüber, wie weitgehend die Ausdehnung der Debyeschen[1]) Theorie auf verdünnte Lösungen, nach der die elektrischen Momente von der Natur des dipolfreien Solvens, in dem Dielektrizitätskonstanten und Molekularrefraktionen bestimmt werden, (im wesentlichen) unabhängig sein sollen, für Moleküle der zu untersuchenden Art gilt. Sie wurde für starre Dipole wiederholt[2]), für unstarre des Typus $C\alpha_4$ von Ebert und seinen Mitarbeitern bei einigen Verbindungen in Benzol (bzw. *p*-Xylol) und Tetrachlorkohlenstoff[3]) geprüft und bestätigt. Wie die Tabelle I zeigt, ist das elektrische Moment auch des Hydrochinondiäthyläthers in Cyclohexan, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff gänzlich unabhängig vom Solvens, so daß irgendwelche Solvatationen bzw. Polarisationen des Lösungsmittels entweder nicht eintreten oder für die gefundenen Dipolmomente ebenso unerheblich sind, wie bei starren Dipolen, z. B. Aceton, dessen elektrisches Moment auch dann unabhängig vom Lösungsmittel ist, wenn dieses die Lage seiner Absorption im U. V. verschiebt[4]).

Tabelle I.

Hydrochinon-diäthyläther

H_5C_2-O ⟨⬡⟩ $O-C_2H_5$

in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Moment × 10^{18} e. s. E.
Benzol	1,76
Tetrachlorkohlenstoff . .	1,72
Cyclohexan	1,74
Schwefelkohlenstoff . . .	1,74

2. Die Größe der mit den polaren Gruppen verbundenen Reste gesättigter Kohlenwasserstoffe ist bei einigen Verbindungsklassen wie z. B. Alkoholen, Halogenverbindungen[1]) und Ketonen[2]) ohne, oder von sehr geringem Einfluß auf deren Dipol-Momente, während sich die Polarität der einfachen Äther nach Stuart, sowie Sänger und Steiger[3]) stark mit wachsender Größe der Radikale verringert.

Stoff	Strukturformel	Moment × 10^{18} e. s. E.[3])
Dimethyläther . .	$CH_3 \cdot O \cdot CH_3$	1,32
Diäthyläther . .	$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$	1,22
Di-n-propyläther	$C_3H_7 \cdot O \cdot C_3H_7$	0,86

Die elektrischen Momente der Äther des Hydrochinons auch mit wesentlich größeren Alkylresten werden dagegen, wie Tabelle II zeigt, von deren Größe nur wenig beeinflußt. Die erwähnte Abhängigkeit bei den einfachen Äthern dürfte deshalb nicht auf die Polarisierung von Alkylen und Mittelatomen (O, N)[4]), die die Valenzrichtungen der letzteren verändert, zurückzuführen sein, sondern auf eine gegenseitige Verdrängung der Alkylgruppen untereinander, die eine Streckung des Moleküls bewirkt und bei den Hydrochinon-dialkyläthern wegen des zwischen den Alkoxylen liegenden Benzolkernes nicht eintritt. Daß dieser selbst auf die Alkylgruppen nicht so wirkt, wie diese aufeinander, steht mit seiner Form in Einklang.

3. Von den Paradisubstitutionsprodukten des Benzols wurden als typische unstarre Dipole bisher nur Äther und Ester, also Verbindungen, die O-Brücken enthalten, beschrieben. Wir reihten ihnen kürzlich die am Stickstoff tetraalkylierten *p*-Phenylen- und *p*-Diphenylen-diamine an[5]), während sich die entsprechenden Wasserstoffverbindungen als zu schwer löslich erwiesen, um bei unserer Arbeitsweise sichere Aussagen über ihre elektrischen Momente zu gestatten.

Die elektrische Neutralität gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit normalen und mit verzweigten Ketten[6]) ließ vermuten, daß Alphylgruppen in *p*-Stellung am Benzolkern keine elektrischen Momente zeitigen würden, auch wenn, wie im *p*-Diäthyl-benzol die Valenzen der mit dem Kern und den Methylgruppen

---

Felder induziert seien. — Von A Eucken und L. Meyer (Physik. Zeitschr. **30**, 397, 1929) wird ebenfalls eine innermolekulare Orientierung durch die Feldwirkung diskutiert.

1) P. Debye, Handb. d. Radiologie **6**, 597 ff. Leipzig 1925; Polare Molekeln, Leipzig 1929.

2) Lit. s. bei Debye und bei Højendahl, l. c.

3) Phys. Chem. B **1**, 94, 1928.

1) K. L. Wolf, Phys. Chem. B **2**, 39, 1929.

2) I. Errera u. M. L. Sherrill, Leipziger Vorträge 1929.

3) H. A. Stuart, Zeitschr. f. Phys. **51**, 490, 1926; R. Sänger u. O. Steiger, Helv. Phys. Act. **2**, 136, 1929; R. Sänger, Leipziger Vorträge 1929, Leipzig 1929.

4) W. Heisenberg, Z. El. Chem. **34**, 347, 1928; F. Hund, Zeitschr. f. Phys. **31**, 81; **32**, 1, 1925.

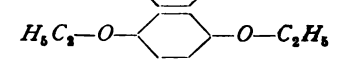
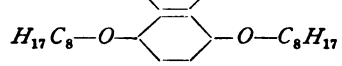
5) Phys. Chem. B **5**, 237, 1929.

6) Siehe die Tabellen bei P. Debye, Polare Molekeln.

Digitized by Google

Tabelle II.

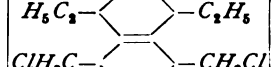
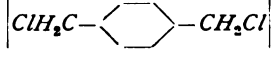
Äther des Hydrochinons in Benzol.

Stoff	Strukturformel	Moment × 10^{18} e. s. E.
Hydrochinon-dimethyläther		1,8$_1$
Hydrochinon-diäthyläther		1,7$_6$
Hydrochinon-di-n-butyläther		1,7$_9$
Hydrochinon-di-n-octyläther		1,6$_3$

verbundenen sekundären Kohlenstoffatome im Winkel (von etwa 110°) zueinander stehen. Die Untersuchung (Tabelle III) bestätigt diese Erwartung und zeigt, daß bei stereochemischen Folgerungen aus Dipol-Momenten auch winkelige Gruppen mit zu vernachlässigender eigener Polarität außer acht gelassen werden können, natürlich nur sofern diese nicht durch räumliche Beeinflussung polare Gruppen oder Atome stören.

Daß aber auch im *C*-Atom gewinkelte polare Gruppen zum Auftreten von Dipolmomenten bei strukturell symmetrischen aber unstarren Verbindungen führen, zeigen die Messungen am *p*-Xylylendichlorid (Tab. III). Dieses hat — ebenso wie das Äthylenchlorid — ein deutliches elektrisches Moment, während Ebert und seine Mitarbeiter für Verbindungen der Formel $C(CH_2X)_4$, in denen *X Cl*, *Br* oder *J* ist, elektrische Neutralität fanden. Der Unterschied rührt daher, daß in diesen Pentantetrahaloiden die Drehbarkeit der Gruppen-CH_2X um die Bindungen mit den zentralen *C*-Atomen wegen der Größe und Ladung der Halogene praktisch aufgehoben ist. Baut man nämlich ihr Modell unter Weglassung der Wasserstoffatome und mit tetraedrischer Anordnung der Kohlenstoffvalenzen aus neun aneinandergepackten Kugeln auf, so sieht man, daß nur solange die die Halogene darstellenden Kugeln kleiner bis gleich denen für die Kohlenstoffatome sind, freie Drehbarkeit um die *C-C*-Bindungen besteht. Da das Volumen der Halogene vom Chlor aufwärts aber größer als das des Kohlenstoffes ist und ihr wirksames Volumen durch ihre gleichsinnige Ladung noch wesentlich vergrößert wird, können die $-CH_2X$-Gruppen in den Pentantetrahaloiden nur Schwingungen von kleiner Amplitude um die zentrosymmetrische Lage in der die Halogene am weitesten voneinander entfernt sind, ausführen. Beim *p*-Xylylendichlorid und auch beim Äthylenchlorid dagegen sind die $-CH_2X$-Gruppen selbst bei einem Verhältnis der Atomvolumina, bei dem sie in den Pentan-tetrahaloiden fast ganz festgelegt sind, noch frei drehbar. Erstreckt man diese Betrachtung unter Festhalten an der tetraedrischen Anordnung der Kohlenstoffvalenzen auf die Orthokohlensäureester, so ergibt sich aus deren Dipolmomenten, daß das Verhältnis der wirksamen Volumina von Methyl und Äthyl zu Sauerstoff kleiner als das von Chlor zu Kohlenstoff ist.

Tabelle III.

Stoff	Strukturformel	Moment × 10^{18} e.s.E.
Diäthylbenzol		0,2[1]
p-Xylylendichlorid		2,2$_3$

4. Nach der Vektortheorie der elektrischen Momente[2]) lassen sich diejenigen der Disubstitutionsprodukte des Benzols aus den Momenten der Monosubstitutionsprodukte berechnen. Dabei wird angenommen, daß die den polaren Gruppen zukommenden Vektoren in einer Ebene liegend Winkel von 60°, 120° und 180° miteinander bilden. Die an starren Molekülen gefundenen Dipolmomente stehen mit den hiernach berechneten in befriedigender Übereinstimmung. Abweichungen zeigen sich vor allem für die Ortho-Verbindungen, deren Momente z. T. kleiner gefunden als berechnet werden. Sie sind einerseits mit der gegenseitigen Abstoßung der Substituenten, anderseits mit der Schwächung benachbarter Dipole durch Influenz erklärt worden[3]). Auch für Diderivate mit verschiedenen Substituenten, von denen der eine gewinkelt ist (Chlorphenole und Kresole), gelang es nach anfänglichen Schwierigkeiten die Dipolmomente aus denen der Monosubstitutionsprodukte zu berechnen, bzw. sie in gewisse

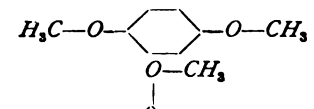
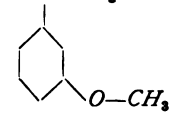
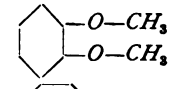
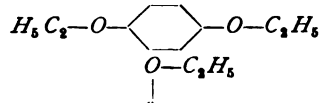
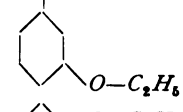
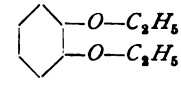
1) Nach der benutzten Methode nicht von 0 zu unterscheiden.

2) I. I. Thomson, Phil. Mag. **46**, 513, 1923.

3) K. Højendahl, l. c.

Digitized by Google

Tabelle IV.

Stoff	Strukturformel	Moment × 10^{18} e. s. E.
Hydrochinon-dimethyläther		1,8$_1$
Resorcin-dimethyläther		1,5$_8$
Brenzcatechin-dimethyläther		1,3$_1$
Hydrochinon-diäthyläther		1,7$_6$
Resorcin-diäthyläther		1,7$_0$
Brenzcatechin-diäthyläther		1,3$_7$

Grenzen einzuschließen[1]). Dabei ergab sich, daß der der -*OH*-Gruppe zukommende Vektor nahezu senkrecht zur Diagonale des Benzolringes steht.

An den Dioxybenzol-dialkyläthern, unstarren Verbindungen mit zwei gleichen winkeligen Substituenten, findet man nun nicht nur deutliche Dipol-Momente für die *p*-Derivate, sondern wie Tabelle IV zeigt, im Gegensatz zu den Erfahrungen an starren Diderivaten des Benzols, auch deren Abfall beim Übergang zu den *m*- und vor allem zu den *o*-Verbindungen.

Das elektrische Moment des Hydrochinon-dimethyläthers berechnet sich aus dem des entsprechenden Monoderivates Anisol ($\mu = 1{,}16 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.[2]), bei freier Drehbarkeit der Substituenten und unter der Annahme, daß der der Methoxylgruppe entsprechende Vektor senkrecht auf der Ringebene steht zu $1{,}16 \cdot \sqrt{2} \cdot 10^{-18} = 1{,}64 \cdot 10^{-18}$ e. s. E, während der beobachtete Wert ($\mu = 1{,}81 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.) etwas größer ist.

Für die *m*- und *o*-Verbindungen, Resorcin-dimethyläther und Brenzcatechin-dimethyläther, ergibt die Rechnung unter den gleichen Annahmen wie für den Hydrochinon-dimethyläther das gleiche Moment. Der tatsächliche Wert des Momentes der Meta-Verbindung ist aber etwas, der des Orthoderivates bedeutend geringer als derjenige jener Verbindung, was wieder, sieht man von der Influenzwirkung ab, auf eine starke gegenseitige Abstoßung der Alkoxylgruppen schließen läßt. Bei den Para- und Ortho-Diäthyläthern liegen die Verhältnisse ganz analog, aber das Moment der Metaverbindung ist von dem des Paraderivates weniger verschieden als bei den Methyläthern.

Diese Ergebnisse mahnen zur größten Vorsicht bei stereochemischen Schlüssen aus den Dipolmomenten von Substanzen mit gewinkelten polaren Gruppen, solange „Anomalien" der eben beschriebenen Art nicht vorauszusagen und einigermaßen rechnerisch zu erfassen sind.

Methode, Apparatur, Berechnungsart.

Zur Ermittlung der DK diente eine Kompensationsmethode, bei welcher Kapazitätsänderungen eines die zu untersuchenden Lösungen als Dielektrikum enthaltenden Drehkondensators durch einen parallelgeschalteten Luftkondensator ausgeglichen werden. Zum Anzeigen der erreichten Kompensation dient eine elektrische Resonanzanordnung, bei welcher mittels Lautsprechers oder Galvanometers auf das Verschwinden tonfrequenter elektrischer Schwebungen eingestellt wird.

Zu diesem Zwecke wirken (s. Fig.) zwei Röhrensender I und II von Radiofrequenz ($\lambda = 300$ m) auf den Kreis IV ein, welcher außer den Kopplungsspulen K_1 und K_2 einen Detektor D und einen 2-Röhren-Niederfrequenzverstärker N mit dem Ausgangstransformator Tr enthält. Der Schwingkreiskapazität C_2 des Senders II sind die erwähnten zwei Kondensatoren (M und F

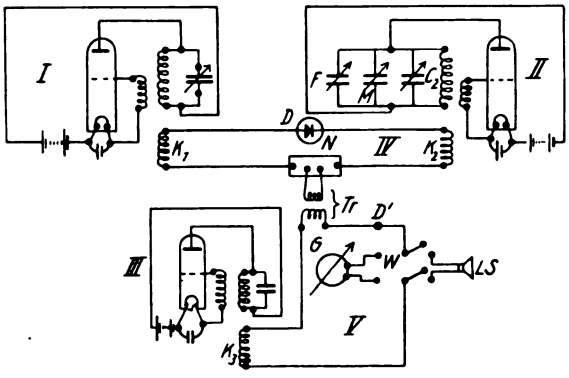
1) P. Walden u. O. Werner, Phys. Chem. B **2**, 10, 1929; K. L. Wolf, Phys. Chem. B **3**, 128, 1929; A. Eucken u. L. Meyer, l. c.

2) K. Højendahl, l. c.

Digitized by Google

in der Fig.) parallel geschaltet, welche den *DK*-Messungen der zu untersuchenden Lösungen dienen. *F* ist ein vergoldeter Ein-Platten-Drehkondensator, welcher in die Lösungen eintaucht. Das die Lösungen enthaltende Glasgefäß befindet sich, von einem Metallzylinder umgeben, in einem auf 25° C ± 0,1° eingestellten Wasserthermostaten.

Die Drehplatte des Kondensators *F* wird zu Beginn jeder Messung in eine bestimmte Anfangsstellung *a* gebracht, und sodann der Kondensator *M* so eingestellt, daß keine hörbaren Schwebungen im Kreise IV auftreten, d. h. daß



der Schwebungston im Lautsprecher *LS* verschwindet, welcher in den die Sekundärspule von *Tr* enthaltenden Kreis V eingeschaltet ist. Nunmehr wird die Platte von *F* in eine ganz bestimmte Endlage *b* herausgedreht und daraufhin durch Hineindrehen der beweglichen Platten von *M* wiederum Schwebungstonlosigkeit im Kreise IV herbeigeführt. Da die Kapazitätsänderungen von *F* beim Überstreichen des Bereiches *a*—*b* jedesmal der *DK* der benutzten Lösung proportional sind, und da in einem vorher ermittelten streng linearen Teil der Charakteristik von *M* die Kompensation vorgenommen wird, so verhalten sich die *DK* verschiedener Flüssigkeitsfüllungen einfach wie die an der Skala von *F* abgelesenen Teilstrichintervalle. Die Annahme einer *DK* des reinen Benzols bei 25° C von 2,282 macht diese zunächst nur relativen *DK*-Messungen zu absoluten. Mit einer derartigen Anordnung sind bereits sehr viele Dipolmessungen in verdünnten Lösungen — z. B. von Williams[1]) — ausgeführt worden.

Zur Sicherheit wurde vor und nach jeder Messung in einer Lösung eine solche im reinen Lösungsmittel eingeschaltet, um irgendwelche mechanischen Veränderungen am Kondensator *F* während der Reinigung, Trocknung und Neufüllung sofort zu bemerken. Das benutzte Meßverfahren mit einem variablen Flüssigkeitskondensator und der relativen Bestimmung von Kapazitätsdifferenzen zwischen zwei ganz bestimmten Stellungen der Drehplatten hat gegenüber der Verwendung eines Festkondensators den experimentell nicht zu unterschätzenden Vorteil der Unempfindlichkeit gegen Veränderungen der dem Kondensator *F* angeschalteten Kapazitäten, wie sie etwa durch Lageveränderungen der Zuleitungen beim Auswechseln der Flüssigkeiten leicht auftreten können.

Da das Gebiet der Schwebungstonlosigkeit infolge des „Mitziehens" der einzelnen Kreise in der Resonanznähe eine Verbreiterung über den rein akustisch bedingten Betrag hinaus erfährt, erstreckt sich die Tonlosigkeit stets über einen gewissen Bereich von Skalenteilen des Meßkondensators *M*. Um diesen zwecks Steigerung der Meßgenauigkeit möglichst zu verkleinern, wurde gegebenenfalls wie folgt verfahren. Es wurde ein weiterer elektrischer Schwingkreis III (s. Fig.) dazugeschaltet, der mit akustischer Frequenz (etwa 1000 Hertz) und hinreichend starker Energie schwingt, um (ohne besondere Verstärkung) im Lautsprecher *LS* einen Ton zu liefern, welcher über die Kopplungsspule K_3 neben dem aus IV. stammenden verstärkten Schwebungston der Kreise I und II dem Lautsprecherkreis V aufgeprägt wird. *M* wird dann bei den Messungen solange variiert, bis der Schwebungston in IV dieselbe Höhe wie jener konstante vom Tongenerator III gelieferte Vergleichston erreicht hat, d. h. bis die hörbaren akustischen Schwebungsstöße zwischen diesen beiden Tönen verschwinden, ein Effekt, der genauer einstellbar ist als die Tonlosigkeit in *LS* beim Verschwinden der tonfrequenten elektrischen Schwebungen zwischen den Kreisen I und II. Durch eine Wippe *W* kann in *V* an Stelle des Lautsprechers auch ein Milliamperemeter eingeschaltet werden, dessen Zeiger den immer langsamer werdenden Schwebungsimpulsen folgt und schließlich für den Moment der Messung auf *O* stehen bleibt. Ein an sich in Kreis V einzuschaltendes quadrierendes Organ (z. B. ein Detektor bei *D'*) erübrigte sich, da die Indikatoren *LS* bzw. *G* bereits genügend verzerrten.

Es ist unbedingt nötig, daß sämtliche Sender und Verstärker mit getrennten Heiz- und Anodenbatterien arbeiten, da sonst infolge von Kopplungsschwingungen eine ganze Folge von Schwebungstongebieten auftritt. Alle notwendigen Vorsichtsmaßregeln für derartige Kompensations- und Resonanzanordnungen wurden streng beachtet: Temperaturkonstanz, Vermeidung von Verschiebungen von Apparatteilen, genügend langes Einschwingen der Sender, elektrostatische Abschirmung usw.

1) J. W. Williams und A. Weißberger, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 2332, 1928.

Digitized by Google

Die Dichtemessungen erfolgten mittels Pyknometers oder mit genügender Genauigkeit auch mit einer feinen Mohrschen Wage (System Kuhlmann). Für dieselben Lösungen, für welche die DK ermittelt wurde, wurde gleichzeitig bei derselben Temperatur (25° C) mittels eines heizbaren Abbeschen Refraktometers der Brechungsexponent für die D-Linie beobachtet. Ersetzt man dann im Formelsystem der Debyeschen Dipoltheorie für binäre Flüssigkeitsgemische[1]) die DK ε durch das Quadrat des gemessenen Brechungsindex, so kann durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung der optische Anteil P_2'' der Polarisation des gelösten Stoffes in genau derselben Weise errechnet werden, wie der Wert P_2 der Gesamtpolarisation des gelösten Stoffes mit Hilfe der DK ε. P_2'' stellt dann die Molekularrefraktion dar. Zum Vergleich ist in den späteren Tabellen dem so gefundenem Werte von P_2'' derjenige Wert der Molekularrefraktion beigefügt, der sich in bekannter Weise aus den Atomrefraktionen errechnen läßt. Die Werte für P_2 und P_2'' wurden ihrerseits wiederum aus den Werten P_{12} und P_{12}'' für die entsprechenden Polarisationen der Flüssigkeitsgemische nach folgendem graphischen Verfahren ermittelt:

Die Größen P_{12} wurden aus der DK, der Dichte und der Konzentration der Lösungen nach der bekannten Formel

$$P_{1,2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{f_1 M_1 + f_2 M_2}{d} \qquad (1)$$

errechnet. Dabei bedeutet:

ε die DK, d die Dichte } der Lösungen bei 25° C

M_1 das Molekulargewicht, f_1 den Molenbruch } des Lösungsmittels

M_2 das Molekulargewicht, f_2 den Molenbruch } des gelösten Stoffes.

Unter der Annahme, daß die Fehler in der Dichte- und Konzentrationsbestimmung gegenüber denen der DK-Messung zu vernachlässigen sind, zeigt eine Abschätzung des Einflusses der Fehler in der DK-Messung folgendes:

Eine Differenziation von (1) nach ε ergibt:

$$\frac{dP_{1,2}}{d\varepsilon} = \left[\frac{f_1 M_1 + f_2 M_2}{d}\right] \frac{3}{(\varepsilon + 2)^2}. \qquad (2)$$

Der Wert des Bruches in der eckigen Klammer ist bei stark verdünnten benzolischen Lösungen ungefähr 89, $(\varepsilon + 2)^2$ ist ungefähr gleich ($\sim$) 19. Führt man den prozentualen Fehler ein, der für $P_{1,2}$ a Proz., für ε b Proz. betragen möge so erhält man:

$$a P_{1,2} \sim \frac{3{,}89}{19} b\varepsilon, \qquad (3)$$

d. h.
$$a \sim 14 \left(\frac{\varepsilon}{P_{1,2}}\right) b. \qquad (4)$$

Nun ist aber

$$\frac{\varepsilon}{P_{1,2}} \sim \frac{2{,}3}{27} \sim \frac{1}{12} \qquad (5)$$

also
$$a \sim \frac{7}{6} b. \qquad (6)$$

Der Fehler in ε betrug bei unseren Messungen zunächst 0,6 Proz. Verbesserungen an der Versuchsanordnung drückten ihn schließlich auf 0,2 Proz. herab. Nach Gl. (6) entspricht dies einem Fehler von $a = 7$ pro Mille, bzw. $a =$ 2,3 pro Mille in $P_{1,2}$. —

Rechnet man nunmehr aus dem prozentualen Fehler a von $P_{1,2}$ denjenigen von P_2 aus — er heiße x — so ergibt sich zunächst aus der Gleichung

$$P_2 = \frac{P_{1,2} - f_1 P_1}{f_2}, \qquad (7)$$

worin $P_1 = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M_1}{d}$ die Molekularpolarisation des Solvens ist:

$$\frac{dP_2}{dP_{1,2}} = \frac{1}{f_2} \qquad (8)$$

d. h.
$$x = \left(\frac{P_{1,2}}{P_2}\right) \frac{1}{f_2} \cdot a. \qquad (9)$$

Für einen mittleren Wert von $P_2 = 108$ (die unserer Messungen liegen zwischen 49,4 und 158) und $P_{1,2} \sim 27$ ergibt sich also

$$x \sim \frac{1}{4 f_2} \cdot a \qquad (10)$$

Welche prozentualen Fehler x in P_2 sich dann für verschiedene Konzentrationen f_2 ergeben, zeigt folgende

Tabelle V.

Konzentration f_2 des gelösten Stoffes in Molprozenten	Prozentualer Fehler in P_2 wenn $P_{1,2}$ genau gemessen wird auf	
	7 pro Mille	2,3 pro Mille
0,25	70 Prozent	24 Prozent
0,5	35 „	12 „
1	18 „	6 „
2	9 „	3 „

Die vorzunehmende Extrapolation auf unendliche Verdünnungen erfordert aber nun gerade Messungen bei möglichst niedrigen Konzentrationen, auf welche allein man auch oft durch schlechte Löslichkeit der Substanzen angewiesen

1) Vgl. z. B. J. W. Williams, Physik. Zeitschr. **29**, 174—181, 1928; sowie P. Debye, Polare Molekeln (Hirzel, Leipzig 1929), Kap. III, § 11.

Digitized by Google

ist. Messungen bei höheren Konzentrationen werden wiederum durch Assoziationen beeinflußt, deren Eintritt sich zuweilen schon bei $f_2 = 2$ Proz. bemerkbar machte, und sind daher für eine Extrapolation auf $f_2 = 0$ nicht ohne weiteres brauchbar. Der prozentuale Fehler schließlich im Werte μ für das elektrische Moment — er heiße y — hängt mit dem prozentualen Fehler x in P_2 so zusammen (wie eine Differenziation der späteren Gl. (15) ergibt):

$$y = \frac{x}{2} \cdot \frac{1}{1 - \left(\frac{P_2''}{P_2}\right)} \cdot \qquad (11)$$

Es spielt also dabei das Verhältnis der Molekularrefraktion zu Molekularpolarisation des gelösten Stoffes eine große Rolle. Sind beide Größen annähernd gleich, ist das Moment also sehr klein, so geht y nach ∞; die Methode wird also bei kleinem μ sehr ungenau. Für $P_2'' \sim \frac{P_2}{2}$, was oft vorkommt, ist $y \sim x$. Ist P_2'' gegen P_2 zu vernachlässigen, so wird $y = \frac{x}{2}$.

Trägt man die nach (7) errechneten P_2-Werte als Funktion von f_2 auf und markiert überall den möglichen Fehler gemäß Gl. (10), so erhält man einen nach kleinen Konzentrationen zu immer breiter werdenden Bereich, in welchem die zur Extrapolation auf unendliche Verdünnung führende Kurve liegen darf. Diejenige Kurve innerhalb dieses Bereiches, mit welcher nun endgültig jene Extrapolation vorgenommen wurde, wurde nach folgendem graphischen Verfahren ausgewählt:

Es wurden bereits die $P_{1,2}$-Werte als Funktion der Konzentration f_2 aufgetragen und an jedem Kurvenpunkt das Fehlerintervall (in unserem Fall 0,7 bis 0,23 Proz.) markiert. Ausgehend von dem Punkte auf der Ordinatenachse, welcher dem $P_{1,2}$-Werte des reinen Lösungsmittels entspricht (bei Benzol 26,76), wurde nun innerhalb des hier schmalen Fehlerstreifens die sich den Punkten am besten anpassende Kurve gezogen. Es stellte sich heraus, daß hierfür in allen Fällen bei kleinen Konzentrationen eine Gerade genügte, nur Punkte höherer Konzentrationen (> 2 Molproz.) lagen zuweilen außerhalb, was auf beginnende Assoziation hinweist. Der Richtungsfaktor dieser Geraden, also die Größe $\left(\frac{dP_{1,2}}{df_2}\right)$ wurde nunmehr aus der Figur ermittelt. Schreibt man die Gleichung (7) (unter Berücksichtigung, daß $f_1 + f_2 = 1$ ist) in der Form:

$$P_{1,2} = (1 - f_2)\, P_1 + f_2\, P_2 \qquad (12)$$

und differenziert nach f_2, so ergibt sich:

$$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = -P_1 + P_2 \qquad (13)$$

d. h.

$$P_2 = P_1 + \left(\frac{dP_{1,2}}{df_2}\right) \qquad (14)$$

P_1 ist aber der bekannte konstante Wert der Molekular-Polarisation des Lösungsmittels (für Benzol = 26,76), zu welchem man also nur den Wert jenes graphisch ermittelten Richtungsfaktors zu addieren braucht, um die gesuchte Größe P_2 zu finden.

In genau derselben Weise wurde der Wert für P_2'' aus dem f_2, $P_{1,2}$-Diagramm hergeleitet. $(P_2 - P_2'')$ ist dann die Polarisation des gelösten Stoffes infolge der Orientierung permanenter Dipole; aus dieser Differenz berechnet sich für eine Temperatur von 298° abs. das Dipolmoment μ nach der Formel:

$$\mu = 0{,}21963 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P_2 - P_2'')}\ \text{e. s. E.} \qquad (15)$$

In den folgenden Tabellen sind die graphisch so ermittelten $\left(\frac{dP_{1,2}}{df_2}\right)$ — und $\left(\frac{dP_{1,2}''}{df_2}\right)$ — Werte mit angegeben. — Für das erwähnte f_2, P_2-Diagramm würde unser im f_2, $P_{1,2}$-Diagramm vorgenommener graphischer Ausgleich hinauslaufen auf die Wahl einer zur f_2-Achse parallelen Geraden innerhalb des erlaubten Ausgleichungsbereiches. Natürlich ist durch dieses Verfahren die Unsicherheit in den P_2-Werten (vgl. Tab. V) nicht beseitigt, aber es arbeitet doch wohl innerhalb des unvermeidbaren Fehlerbandes nach fehlerrechnerisch richtigen Gesichtspunkten. Vor allem ist bei einer bereits im f_2, $P_{1,2}$-Diagramm vorgenommenen Korrektur der auf der Ordinatenachse als Ausgangspunkt hinzukommende Polarisationswert des reinen Lösungsmittels eine wichtige Stütze, während ein weiterer Nachteil eines sich erst im f_2, P_2-Diagramm abspielenden Ausgleiches der wäre, daß wie Gl. (9) zeigt, der Fehler in P_2 noch von dem bei kleinen Konzentrationen sehr unsicheren Absolutwerte von P_2 abhängt.

Präparate.

Benzol, Kahlbaum zur Molekulargewichtsbestimmung, Kohlenstofftetrachlorid und Schwefelkohlenstoff, Kahlbaum für analytische Zwecke wurden mit Phosphorpentoxyd getrocknet und unter Verwerfung geringer Vor- und Nachläufe destilliert.

Cyclohexan, Deutsche Hydrierwerke A. G., wurde über Natrium an gut wirkender Kolonne fraktioniert K_{760} 80 · 8°.

Digitized by Google

Brenzcatechin-diäthyläther, Hydrochinon-dimethyläther, Hydrochinon-diäthyläther, Kahlbaum, wurden zur Entfernung der Monoäther mit Claisenscher Lauge[1]) geschüttelt und wiederholt aus wässrigem Alkohol umkristallisiert.

Fp Fp. 43—44°, 57—58°, 71—72°.

Brenzcatechin-dimethyläther, Resorcin-dimethyläther, Resorcin-diäthyläther, Kahlbaum, wurden nach Behandlung mit Claisenscher Lauge[1]) einige Tage über Natriumdraht stehen gelassen und fraktioniert. *Kp Kp.* 207,5—208°(760 mm), 213,2—213,6°(760 mm), 233,2—233,8°(756 mm). *Fp.* Brenzcatechin-dimethyläther 21°.

Hydrochinon-dibutyläther wurde bei der Präparation entsprechend der von St. Schubert[2]) für den Hydrochinon-diisobutyläther angegebenen Vorschrift in einer Ausbeute von nur 8 Proz. erhalten und deshalb wie folgt dargestellt[2]):

Zu einer Lösung von 11,7 g Kalium in 120 ccm Alkohol wurden 16 g Hydrochinon und 60 g *n*-Butyljodid gegeben und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion (5 Stunden) am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde die Hauptmenge des Alkohols unter vermindertem Druck abgetrieben und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert, wobei restlicher Alkohol, überschüssiges Butyljodid und der Äther übergingen, der beim Abkühlen mit Eis-Kochsalz-Kältemischung auskristallisierte. Er wurde in Äther aufgenommen, zur Entfernung des Monoäthers mit Claisenscher Lauge[1]) geschüttelt und die ätherische Lösung durch Erhitzen mit Tierkohle entfärbt. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterblieben 19 g fast weißes Produkt. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Alkohol, rein weiße Blättchen, *Fp.* 45,5—46°.

Verbrennung: 0,1014, 0,1017 g Substanz; Gef.: 0,2814, 0,2829 g CO_2; 0,0897, 0,0917 g H_2O; 75,69, 75,86 Proz. *C*; 9,89, 10,09 Proz. *H*. Ber.: 75,6 Proz. *C*; 10,0 Proz. *H*.

Aus der Claisenschen Lauge schieden sich beim Ansäuern geringe Mengen Hydrochinonmonobutyläther ab. *Fp.* nach Umkristallisation aus verd. Alkohol 64,5—65,5°.

Hydrochinon-dioctyläther[3]). Zu 7,8 g Kalium und 10 g Hydrochinon in 130 ccm Alkohol wurden 50 g *n*-Octyljodid gegeben, am Rückflußkühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gekocht und die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert. Bei der anschließenden Wasserdampfdestillation gingen der restliche Äthyl-Alkohol und ein Öl über. Der Rückstand wurde abfiltriert, in Äther aufgenommen, mit Claisenscher Lauge geschüttelt, der Äther abdestilliert und der Rückstand zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 7,2 g Hydrochinondioctyläther, farblose Schuppen *Fp.* 58°.

Verbrennung: 0,1829, 0,2497 Substanz; Gef.: 0,5295, 0,7234 CO_2; 0,1878, 0,2580 H_2O; 78,96, 79,01 Proz. *C*; 11,49, 11,56 Proz. *H*. Ber.: 78,97 Proz. *C*; 11,46 Proz. *H*.

Das mit Wasserdampf übergegangene Öl wurde mit Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert:

8,7 g eines Gemisches von Octylalkohol und Octyläthyläther.

1,4-Diäthyl-benzol wurde nach K. v. Auwers[1]) aus 1-Acetyl-4-Äthylbenzol durch Reduktion nach Clemmensen, die durch anschliessende Behandlung mit Natrium nach Klages[2]) vervollständigt wurde, dargestellt, mit 5 prozentiger Permanganatlösung 2 Stunden geschüttelt und rektifiziert. *Kp.*(760 mm) 184—185°. Der Versuch zur Darstellung aus Benzol und Chlorkohlensäureäthylester nach Fr. Kunckell und G. Ule[3]) lieferte nicht das gewünschte Produkt.

p-Xylylen-dichlorid wurde aus durch wiederholtes Ausfrieren gereinigtem *p*-Xylol vom *F. P.* 14,5° nach A. Colson und H. Gautier[4]) dargestellt und aus Alkohol umkristallisiert *Fp.* 100°.

Ergebnisse der Dipolmessungen.

Es bedeutet in den folgenden Tabellen:

f_2 den Molenbruch des gelösten Stoffes (in Prozenten)

d die Dichte der Lösungen, ε die *D. K.* der Lösungen } bei 25° C

n^2 das Quadrat des Brechungsindex der Lösungen bei 25° C

$P_{1,2}$ die gesamte Molekularpolarisation der Flüssigkeitsgemische in ccm.

$P''_{1,2}$ den optischen Anteil der Gesamtpolarisation (ermittelt durch Ersetzen von ε durch n^2)

P_2 Gesamte Molekularpolarisation des gelösten Stoffes in ccm

P''_2 Optischer Anteil der Gesamtpolarisation des gelösten Stoffes in ccm.

1) Houben-Weyl, 1. Aufl., Bd. 3, S. 112.
2) Wiener Monatshefte **3**, 680, 1882.
3) Präpariert von Herrn stud. chem. Herbert Göthel.

1) Liebigs Ann. **419**, 115, 1919.
2) Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1633, 1903.
3) Journ. prakt. Chem. **87**, 230, 1913.
4) Ann. de Chimie [6], **11**, 22, 1887.

Digitized by Google

Hydrochinon-diäthyläther in Benzol.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0,8731	2,282	2,2431	26,76	26,19
0,4622	0,8742	2,288	2,2443	27,16	26,31
0,8520	0,8751	2,324	2,2452	27,50	26,41
1,776	0,8773	2,360	2,2455	28,31	26,62

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 88{,}0$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 24{,}7$ $\quad P_2 = 115$, $P''_2 = 50{,}9$

$\mu = 1{,}76 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 47,948)

Hydrochinon-diäthyläther in Tetrachlorkohlenstoff.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	1,5835	2,230	2,1235	28,25	26,47
0,5224	1,5780	2,242	2,1240	28,67	26,58
1,009	1,5731	2,272	2,1261	29,08	26,70
1,932	1,5638	2,303	2,1276	29,85	29,92

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 81{,}7$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 22{,}3$ $\quad P_2 = 110$, $P''_2 = 48{,}8$

$\mu = 1{,}72 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 47,928)

Hydrochinon-diäthyläther in Cyclohexan.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0,7736	2,028	2,0264	27,74	27,71
0,5667	0,7747	2,042	2,0272	28,14	27,84
1,131	0,7759	2,065	2,0286	28,71	27,98
2,088	0,7778	2,105	2,0306	29,70	28,21

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 87{,}0$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 24{,}0$ $\quad P_2 = 115$, $P''_2 = 51{,}7$

$\mu = 1{,}74 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 47,948)

Hydrochinon-diäthyläther in Schwefelkohlenstoff.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	1,2564	2,645	1,6230	21,42	21,34
0,5062	1,2522	2,685	1,6229	21,97	21,53
0,8414	1,2494	2,698	1,6194	22,21	21,57
1,209	1,2464	2,718	1,6178	22,53	21,67
1,663	1,2427	2,718	1,6172	22,72	21,83

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 91{,}5$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 28{,}8$ $\quad P_2 = 113$, $P''_2 = 50{,}2$

$\mu = 1{,}74 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 47,948)

Hydrochinon-dimethyläther in Benzol.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0,8731	2,282	2,2431	26,76	26,19
0,4746	0,8742	2,302	2,2431	27,11	26,25
0,8950	0,8753	2,323	2,2437	27,48	26,31
1,3320	0,8764	2,341	2,2441	27,79	26,38
2,1311	0,8785	2,375	2,2452	28,38	26,49

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 79{,}7$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 12{,}3$ $\quad P_2 = 106$, $P''_2 = 38{,}5$

$\mu = 1{,}81 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 38,712)

Hydrochinon-dibutyläther in Benzol.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0,8731	2,282	2,2431	26,76	26,19
0,7548	0,8753	2,316	2,2422	27,57	26,47
0,9783	0,8762	2,324	2,2419	27,76	26,55

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 106$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 38{,}7$ $\quad P_2 = 133$, $P''_2 = 64{,}9$

$\mu = 1{,}79 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 66,420)

Hydrochinon-dioctyläther in Benzol.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0,8731	2,282	2,2431	26,76	26,19
0,7253	0,8747	2,306	2,2416	27,71	26,74
1,311	0,8760	2,325	2,2401	28,47	27,18

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 131$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 76{,}1$ $\quad P_2 = 158$, $P''_2 = 102$

$\mu = 1{,}63 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 103,364)

Diäthylbenzol in Benzol.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0,8731	2,282	2,2431	26,76	26,19
1,108	0,8730	2,282	2,2427	26,98	26,39
1,739	0,8728	2,283	2,2425	27,12	26,52
3,238	0,8725	2,284	2,2419	27,53	26,89

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 22{,}7$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 21{,}0$ $\quad P_2 = 49{,}4$, $P''_2 = 48{,}2$

$\mu = 0{,}24 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 47,062)

Digitized by Google

p-Xylylendichlorid in Benzol.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0,8731	2,282	2,2431	26,76	26,19
0,7635	0,8775	2,338	2,2464	27,69	26,35
1,358	0,8816	2,382	2,2479	28,40	26,45

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 120$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 17{,}3$ $\quad P_2 = 147$, $P''_2 = 43{,}5$

$\mu = 2{,}2_3 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 45,160)

Resorcin-dimethyläther in Benzol.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0,8731	2,282	2,2431	26,76	26,19
0,7423	0,8754	2,305	2,2449	27,18	26,30
1,321	0,8771	2,335	2,2455	27,69	26,37
1,940	0,8790	2,352	2,2464	28,00	26,45

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 64{,}3$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 12{,}7$ $\quad P_2 = 91{,}1$, $P''_2 = 38{,}9$

$\mu = 1{,}5_8 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 38,712)

Brenzcatechindin-methyläther in Benzol.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0.8731	2,282	2.2431	26,76	26,19
0,7282	0.8756	2,308	2.2452	27,21	26,29
1,398	0.8779	2,317	2,2457	27,41	26,37
1,835	0,8794	2,328	2,2467	27,61	26,42

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 47{,}0$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 12{,}0$ $\quad P_2 = 73{,}8$, $P''_2 = 38{,}2$

$\mu = 1{,}3_1 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 38,712)

Resorcin-diäthyläther in Benzol.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0,8731	2,282	2,2431	26,76	26,19
0,8493	0,8757	2,324	2,2440	27,55	26,37
1,165	0,8767	2,335	2,2443	27,78	26,44
1,637	0,8781	2,344	2,2449	28,00	26,55

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 79{,}8$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 20{,}4$ $\quad P_2 = 107$, $P''_2 = 46{,}6$

$\mu = 1.7_0 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 47,948)

Brenzcatechin-diäthyläther in Benzol.

f_2 Proz.	d	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0,8731	2,282	2,2431	26,76	26,19
0,8288	0,8757	2,304	2,2449	27,29	26,41
1,354	0,8770	2,322	2,2460	27,64	26,51
1,621	0,8779	2,324	2,2464	27,72	26,57

$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 62{,}0$ $\quad \frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 23{,}7$ $\quad P_2 = 88{,}8$, $P''_2 = 49{,}9$

$\mu = 1{,}3_7 \cdot 10^{-18}$ (P''_2 berechnet = 47,948)

Die Verfasser danken Herrn Dr. Sack, Leipzig für die freundliche Durchsicht des Manuskriptes.

(Eingegangen 25. September 1929.)

Vergleich von Selen- und Photozellen.

Von Fritz Schröter und Waldemar Ilberg.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Telefunken-Gesellschaft für drahtlose Telegraphie m. b. H., Berlin.)

Die Bedeutung der lichtelektrischen Zellen für Meßtechnik und Nachrichtenwesen ist durch die neuere Entwicklung der optisch-elektrischen Übertragungen (lichtelektrische Frequenzgeber, lichtelektrische Indikatoren für Bildtelegraphie, Fernsehen, Tonfilm, Farbanalyse usw.) schnell gewachsen. Die folgenden Ausführungen, die eine bei der Verstärkung schwacher lichtelektrischer Ströme zu überlegende Frage betreffen, dürften daher von allgemeinerem Interesse sein.

Bei der Wahl lichtelektrischer Zellen steht neben der Frage der Trägheit diejenige der Empfindlichkeit im Vordergrunde. Vielfach wird angenommen, die Selenzelle kompensiere bei der Übertragung höherer Frequenzen, wie sie bei Bildtelegraphie, Fernsehen und Tonfilm auftreten, die dem Selen eigentümliche Trägheit durch ihre größere Empfindlichkeit im Vergleich zur Photozelle. Auch ist im Zusammenhang damit die Ansicht verbreitet, die Selenzelle bedürfe geringerer Verstärkung. Die folgende Untersuchung bezweckt, diese Frage zu klären.

Es wird von der normalen Schaltung (Fig. 1) ausgegangen, in der die Zelle 1 mit einer Gleichstromquelle 2 von der Spannung E und einem Widerstande 3 vom Betrage R_a in Reihe liegt. An den Klemmen von 3 wird die Steuerspannung für das Gitter der ersten Verstärkerröhre 4 unmittelbar oder über einen Kondensator abgenommen. Im letzteren Falle wirkt auf das Gitter nur die Änderung des Spannungsabfalles an 3

Digitized by Google

ein, die durch Änderung der Beleuchtung der Zelle 1 verursacht ist. Für die folgende Betrachtung spielt jedoch der Unterschied der Schaltung mit oder ohne Kondensator keine Rolle.

Der Widerstand 3 kann ein rein Ohmscher Widerstand sein. Bei höheren Frequenzen der Beleuchtungsänderung sind jedoch die Kapazitäten der Zelle 1, der Strecke Gitter-Kathode

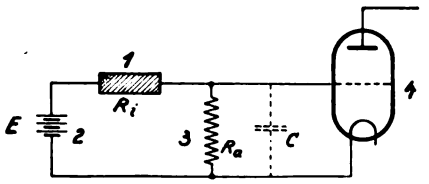


Fig. 1.

der Röhre 4 und der Schaltungsteile, zusammengefaßt als „schädliche Kapazität", zu berücksichtigen. Die schädliche Kapazität kann gedanklich durch den punktiert gezeichneten Kondensator C ersetzt werden. Der Widerstand ist dann komplex. Die nächstfolgenden Betrachtungen sind hiervon unabhängig; wir nennen den resultierenden Scheinwiderstand, auf den die Zelle arbeitet, allgemein R_a. Der innere Widerstand der Zelle, deren Isolationswiderstand als unendlich angenommen wird, ist ein reiner Leitwiderstand R_i. Der innere Widerstand der Spannungsquelle darf vernachlässigt werden.

Für den optisch-elektrischen Wirkungsgrad der Anordnung ist oftmals die bei einer gegebenen kleinen Beleuchtungsänderung dL der lichtempfindlichen Zelle auftretende Änderung dE_g der Gitterspannung der ersten Verstärkerröhre maßgebend; dementsprechend sei als „Steuerempfindlichkeit" definiert

$$\sigma = \frac{dE_g}{dL}. \tag{1}$$

Für die Rechnung muß zwischen zwei Typen von lichtempfindlichen Zellen unterschieden werden, und zwar:

1. Zellen vom Typ der Selen-Zelle. Bei diesen ist der innere Widerstand nur von der Beleuchtung L, nicht aber von der anliegenden Spannung abhängig:

$$R_i = f(L). \tag{2}$$

2. Zellen vom Typ der Photozelle. Hier kann der innere Widerstand stets als umgekehrt proportional zur Beleuchtung angenommen werden, außerdem hängt er aber bei gasgefüllten Zellen infolge der Mitwirkung der Ionisation noch in starkem Maße von der anliegenden Spannung v — der Saugspannung — ab. Es kann dann gesetzt werden:

$$R_i = \frac{1}{L}\varphi(v). \tag{3}$$

Allgemein gilt nun in beiden Fällen

$$E_g = \frac{ER_a}{R_a + R_i}, \tag{4}$$

also

$$\sigma = \frac{dE_g}{dL} = \frac{dE_g}{dR_i}\cdot\frac{dR_i}{dL} = -\frac{ER_a}{(R_a+R_i)^2}\cdot\frac{dR_i}{dL}. \tag{5}$$

Im Falle der Selenzelle wird

$$\frac{dR_i}{dL} = f'(L)$$

und demnach

$$\sigma_S = -\frac{ER_a}{[R_a + f(L)]^2}f'(L). \tag{6}$$

σ_S ist also natürlich noch von der Wahl des Kopplungswiderstandes R_a abhängig. Das Maximum wird durch die Bedingung $\frac{d\sigma_S}{dR_a} = 0$ gefunden, aus der sich nach kurzer Rechnung die Anpassungsbedingung ergibt

$$R_a = R_i = f(L). \tag{7}$$

Wird diese in (6) eingeführt, so erhält man

$$\sigma_{S_{\max}} = -\frac{E f'(L)}{4 f(L)}. \tag{8}$$

Für die Selenzelle gilt nun mit guter Annäherung (nach Chr. Ries, „Die elektrischen Eigenschaften und die Bedeutung des Selens", 2. Aufl. 1913, S. 71) die von Rosse, Adams und Berndt gefundene Beziehung, daß der Zellenwiderstand der Quadratwurzel aus der Lichtintensität verkehrt proportional ist. Man kann daher setzen

$$R_i = f(L) = \frac{k}{\sqrt{L}}, \tag{9}$$

wobei k eine der einzelnen Zelle eigentümliche Konstante ist. Unter Zugrundelegung dieser Beziehung ergibt sich dann

$$\frac{f'(L)}{f(L)} = -\frac{1}{2L} \tag{10}$$

und

$$\sigma_{S_{\max}} = \frac{E}{8L}. \tag{11}$$

Man erhält so das zunächst überraschende Resultat, daß die maximal erreichbare Steuerempfindlichkeit einer Selenzelle von der Konstante k, die ein Maß für die absolute Stromausbeute bei gegebener Beleuchtung darstellt, ganz unabhängig ist; eine in jenem Sinne „schlechte" Selenzelle erzeugt also dieselbe Steuerwechselspannung wie eine „gute". Indessen muß stets die Bedingung $R_a = R_i$ eingehalten, d. h. im Falle einer minderwertigen Zelle (mit größerem k

Digitized by Google

R_a entsprechend höher gewählt werden. Wenn es sich um die Registrierung von schnell wechselnden Lichtänderungen handelt, ist für solche Anpassung jedoch eine Grenze gezogen, durch die nicht weiter herabsetzbare Parallelkapazität sowohl der Zelle selbst, als auch der Schaltung und der Strecke Gitter-Kathode, deren gesamter C-Betrag stets einen frequenzabhängigen Anteil von R_a bildet. Bei der Selenzelle ist dieser Umstand indes nicht so bedeutungsvoll wie in dem anschließend zu besprechenden Falle der Photozelle, da die natürliche Trägheit der Selenzelle, die ihren Sitz in dem optisch-elektrischen Umsatze selbst hat, eine Verwendung derselben bei hohen Frequenzen (etwa von einigen Tausend Hertz an) von selbst ausschließt.

Im folgenden soll nun die Berechnung der maximal erreichbaren Steuerempfindlichkeit auch für den Fall der Photozelle durchgeführt werden.

Zunächst gilt wieder Glg. (5)

$$\sigma = - \frac{E R_a}{(R_a + R_i)^2} \cdot \frac{dR_i}{dL},$$

wobei jetzt zu setzen ist

$$R_i = \frac{1}{L} \varphi(v). \tag{3}$$

Weiter ist

$$\frac{dR_i}{dL} = \frac{\partial R_i}{\partial L} + \frac{\partial R_i}{\partial v} \cdot \frac{dv}{dL}$$

$$= - \frac{1}{L^2} \varphi(v) + \frac{1}{L} \varphi'(v) \frac{dv}{dL}. \tag{12}$$

Berücksichtigt man, daß $dv = - dE_g$, also $\frac{dv}{dL} = - \sigma$ ist, so erhält man aus (5) und (12)

$$\sigma_P = \frac{E R_a R_i}{L (R_a + R_i)^2 - E R_a \varphi'(v)}. \tag{13}$$

Nunmehr ist es notwendig, eine spezielle Annahme über die Funktion $\varphi(v)$, also über die Strom-Spannungs-Charakteristik der Photozelle bei konstanter Beleuchtung, einzuführen. Aus der Betrachtung mehrerer solcher experimentell bestimmter Charakteristiken ergab sich rein empirisch die Möglichkeit folgender Darstellung

$$i = \frac{a v}{G - v} L. \tag{14}$$

Hierbei sind a und G der Photozelle eigentümliche Konstanten; G ist eine Größe, die fast genau die Spannung des Einsetzens der Glimmentladung angibt ($G > E$).

Fig. 2 zeigt eine gemessene Photozellen-Charakteristik, ebenso die durch die Ersatzfunktion (14) dargestellte Kurve, die, wie man sieht, die Verhältnisse recht gut wiedergibt.

Wenn man jetzt diese Ersatzfunktion annimmt, so erhält man zunächst

$$R_i = \frac{v}{i} = \frac{G - v}{a L} \tag{15}$$

$$\varphi(v) = \frac{G - v}{a}$$

$$\varphi'(v) = - \frac{1}{a}$$

und weiterhin

$$\sigma_P = \frac{E R_a a (G - v)}{(R_a a L + G - v)^2 + E R_a a L}. \tag{16}$$

Jetzt muß noch der Zusammenhang zwischen v

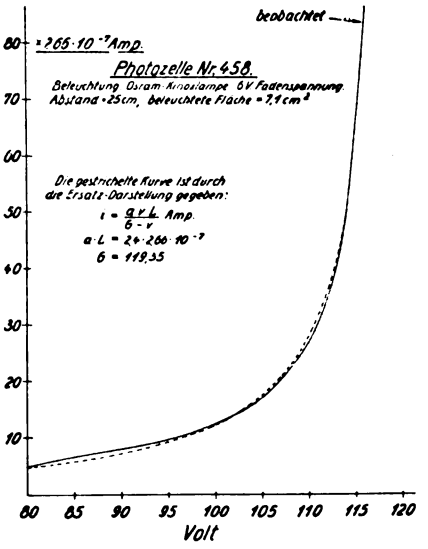


Fig. 2.

und L gefunden werden; offenbar wird sich nach Wahl von E, L und R_a ein bestimmtes v einstellen.

Hierzu dient uns die Glg.

$$v = \frac{E R_i}{R_a + R_i}, \tag{17}$$

die eine Folge des Ohmschen Gesetzes im Photozellenkreis ist. Da $R_i = \frac{G - v}{a L}$, findet man

$$v = \frac{1}{2} (R_a a L + G + E$$

$$- \sqrt{(R_a a L + G + E)^2 - 4 E G}). \tag{18}$$

Die zweite Wurzel der quadratischen Gleichung für v hat keine physikalische Bedeutung wegen $G > E$. Vorstehender Ausdruck für v wäre in (16) einzusetzen und zu untersuchen, für welches R_a der Quotient σ_P ein Maximum wird. Um diese sehr umständliche Rechnung etwas abzukürzen, werde vorher folgende Überlegung angestellt. Wie man aus (16) sieht, ist σ_P auch von

Digitized by Google

E abhängig. Eine kleine Rechnung ergibt, was übrigens physikalisch ohne weiteres einleuchtet, daß σ_P mit steigendem E wächst. Man wird also vorteilhaft E so groß wie möglich wählen, worin man jedoch durch das Einsetzen der Glimmentladung in der Photozelle begrenzt ist. Das Glimmen tritt ein bei $E = G$, und diese Beziehung sei, da man bei geeigneter Ausbildung der Zellenelektroden an G sehr nahe herangehen kann, ohne das Durchschlagen befürchten zu müssen, für das folgende als angenähert erfüllte Betriebsbedingung angenommen.

Es ergibt sich dann aus (18)

$$G - v = -\frac{1}{2}\alpha + \frac{1}{2}\sqrt{\alpha^2 + 4E\alpha}, \quad (18a)$$

wobei zur Abkürzung $\alpha = R_a\, aL$ gesetzt wurde.

Somit folgt weiterhin aus (16)

$$\sigma_P = \frac{E(-\alpha + \sqrt{\alpha^2 + 4E\alpha})}{L \cdot (4E + \alpha + \sqrt{\alpha^2 + 4E\alpha})} \cdot \quad (16a)$$

Um nun zu finden, wie groß α gewählt werden muß, um das maximal mögliche σ_P zu erhalten, wird $\frac{d\sigma_P}{d\alpha}$ gebildet und dieses gleich Null gesetzt. Die etwas langwierige Rechnung sei hier nicht im einzelnen wiedergegeben; als Resultat ergibt sich

$$\alpha_{\max} = 2E(\sqrt{2} - 1) = 0{,}8284\,E. \quad (17)$$

Für σ folgt dann

$$\sigma_{P\max} = \frac{E}{L}(3 - 2\sqrt{2}) = \frac{E}{L} \cdot 0{,}172. \quad (18)$$

Vergleicht man dieses Resultat mit dem für die Selenzelle gefundenen (11)

$$\sigma_{S\max} = \frac{E}{L} \cdot 0{,}125,$$

so erkennt man, daß die maximal erreichbare Steuerempfindlichkeit in dem eingangs definierten Sinne bei einer Photozelle derjenigen einer Selenzelle gleichkommt, ja sie sogar noch etwas übertrifft. Auch hier zeigt sich, das σ nicht von der Empfindlichkeitskonstante a der Zelle abhängt.

Um einen Begriff von der Größe des hierbei zu verwendenden äußeren Widerstandes R_a zu bekommen, werde das Beispiel der für die Messung der Kurve, Abb. 2, benutzten Photozelle herangezogen. Dort ist $G \sim 120$ Volt; also $\alpha_{\max} \sim 100$. Zur konstanten Beleuchtung diente eine 50 kerzige Glühlampe im Abstand von etwa 25 cm von der Photozelle; entsprechend berechnet sich aL zu etwa 6.10^{-7}. So findet man

$$R_a = \frac{\alpha}{aL} = 170\,M\Omega.$$

In der Praxis wird sich ein derartig hohes R_a nur im Falle langsamer (quasistatischer) Lichtänderungen verwirklichen lassen, z. B. bei photometrischen Messungen von veränderlichen Sternhelligkeiten unter Benutzung eines Gleichstromverstärkers. Schätzt man die Mindestgröße der unvermeidlichen schädlichen Kapazität im Photozellenkreise auf etwa 30 cm, so entspricht diese schon bei einer Belichtungsfrequenz von 50 pro sec einem Scheinwiderstand von 100 $M\Omega$, der dem wirklich vorhandenen R_a parallel geschaltet zu denken ist.

Ergebnis:

Es wird angenommen, daß eine lichtempfindliche Zelle (Selen- oder Photozelle) in der gebräuchlichen Schaltung (Widerstandskopplung) an einen Verstärker angeschlossen ist. Die Zelle wird durch einen gewissen mittleren Lichtstrom L beleuchtet, um dessen Wert differentielle Schwankungen dL auftreten. Gefragt wird nach der maximal erreichbaren, am Kopplungswiderstand R_a auftretenden Eingangsspannung des Verstärkers.

Für die Selenzelle ergibt sich ein Optimum, wenn $R_a = R_i$, also gleich dem Widerstand der Selenzelle bei der Beleuchtung L gemacht wird. Es ist dann bei Annahme einer bestimmten Beziehung zwischen Beleuchtung und innerem Widerstand

$$\frac{dE_g}{dL} = \frac{E}{L} \cdot 0{,}125$$

(dE_g Gitterspannungsänderung, E Spannung der Batterie im Zellenkreise).

Eine entsprechende Rechnung für die Photozelle ergibt nach Einführung einer erfahrungsgemäß gut bestätigten Ersatzfunktion für die Abhängigkeit des Zellenwiderstandes von der Beleuchtung und der Zellenspannung

$$\frac{dE_g}{dL} = \frac{E}{L} \cdot 0{,}172,$$

falls die optimale Anpassung des Kopplungswiderstandes durchführbar ist.

Bei raschen Beleuchtungsänderungen macht sich die unvermeidliche „schädliche Kapazität" störend bemerkbar, die besonders bei der Photozelle infolge ihres großen Innenwiderstandes die Anpassung verschlechtert. Doch tritt dann auch bei der Selenzelle infolge ihrer natürlichen Trägheit eine Abnahme der Steuerspannung ein, deren Größe von dem Material und der Konstruktion der Zelle abhängig ist. In solchen Falle kann nur experimentell untersucht werden, ob für den vorliegenden Zweck die Selenzelle oder die Photozelle eine größere Wechselspannung am Eingang des Verstärkers ergibt.

(Eingegangen 9. Oktober 1929.)

Digitized by Google

Die Bestimmung von c_p/c_v.

Von R. Rinkel.

In Nr. 2, 1929, dieser Zeitschrift hat Herr Rüchardt einen einfachen Apparat angegeben, mittels dessen man aus den Schwingungen einer im unten geschlossenen Rohr fallenden Kugel $k = c_p/c_v$ bestimmen kann. Derselbe Apparat läßt sich zu der gleichen Bestimmung in noch einfacherer Weise verwenden, wobei man in der Regel eine größere Genauigkeit erzielen kann. Man braucht nur den tiefsten von der Kugel erreichten Punkt mittels eines Diopters zu ermitteln, was sich nach einigen Vorversuchen ganz genau erreichen läßt. Die Fallarbeit der Kugel und der nachdringenden Luft wird, von der Kugelreibung an der Wand abgesehen, in adiabatische Kompressionsarbeit umgesetzt.

Es sei mg Gewicht der Kugel, b Barometerdruck, q Rohrquerschnitt, v_1 Anfangsvolumen, x die gemessene Fallhöhe, also qx das Fallvolumen. Dann lautet die Arbeitsgleichung

$$(mg + bq)\,x = \frac{bv_1}{k-1}\left[\left(\frac{v_1}{v_1 - qx}\right)^{k-1} - 1\right].$$

Indem man setzt $v_1 = ql_1$ ergibt sich mittels Reihenentwicklung der Wert in der Klammer zu

$$(k-1)\cdot\frac{x}{l_1} + \frac{k(k-1)}{2}\frac{x^2}{l_1^2} + \cdots\cdots$$

Bei der Kleinheit von $\frac{x}{l_1}$ kann man mit dem quadratischen Gliede abbrechen und es wird

$$(mg + bq)\,x = b\cdot\frac{v_1\cdot x}{l_1}\left(1 + \frac{kx}{2l_1}\right)$$

$$mg = \frac{bqxk}{2l_1} \quad \text{und mit } l_1 = \frac{v_1}{q}$$

$$k = \frac{mg}{b}\cdot\frac{v_1}{q^2}\cdot\frac{2}{x}.$$

Die ganze Messung erstreckt sich also nur auf die Bestimmung von x. Die Zeit des einmaligen Falles ist so kurz, daß man in noch höherem Grade als bei der Schwingungsmethode auf wirklich adiabatische Kompression rechnen kann. Die einzige Fehlerquelle bildet die Reibung der Kugel an der Wandung; bei dem verwendeten Apparat[1]) wurde sie aus dem ja bekannten Wert von k zu etwa 3 Proz. des Kugelgewichtes bestimmt.

1) Anmerkung: Apparat von Leybold, Köln.

Köln, Physik. Inst. d. Universität, 27. 9. 29.

(Eingegangen 30. September 1929.)

Mischkörpertheorie als Wahrscheinlichkeitsproblem.

Von Karl Lichtenecker.

Daß eine Theorie des Mischkörpers, die über die Aufstellung phänomenologisch beschreibender Gleichungen hinausgeht, auf Probleme der Statistik bzw. der Wahrscheinlichkeit zurückgehen muß, habe ich m. W. zuerst hervorgehoben[1]). Bei der Einführung von statistischen bzw. Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen sind von vornherein zwei Sachlagen als wesentlich voneinander verschieden auseinander zu halten.

1. Beruht der durch die Mischkörpertheorie zu beschreibende Vorgang (z. B. elektrische oder thermische Leitung) in seiner Gesamtheit allein auf den Einzelwahrscheinlichkeiten der Elementarprozesse (z. B. Einzelakte der Elektronenleitung), wie wir es bei vollständig molekular durchmischten Körpern, insbesondere also bei Flüssigkeiten zu erwarten haben, so folgt unmittelbar das logarithmische Mischungsgesetz

$$x = x_1^{\vartheta_1} x_2^{\vartheta_2}.$$

Dabei gibt nämlich z. B. die spezifische Leitfähigkeit der beiden Bestandteile x_1 bzw. x_2 ein auf die Raumeinheit bezogenes Maß für die individuelle Wahrscheinlichkeit des elementaren Leitungsvorganges in einem der beiden reinen Bestandteile und die gesamte Wahrscheinlichkeit wird als Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten im wesentlichen nur noch abhängen von der relativen Häufigkeit der für den elementaren Vorgang zur Verfügung stehenden Molekel beider Arten in der Raumeinheit, also von den Größen ϑ_1 und ϑ_2.

2. Grundsätzlich anders dagegen liegt das Problem bei künstlichen oder natürlichen Aggregaten, deren Bestandteile von wesentlich höherer Größenordnung sind als die Größe der Moleküle. Hier kommt es, wie der Verfasser an anderer Stelle[2]) ausführlich behandelt hat, außer auf die relative Häufigkeit bzw. außer auf die Volumanteile der Bestandteile noch auf eine ganze Reihe anderer Faktoren an, nämlich auf die Gestalt der das Aggregat bildenden Teilchen, auf deren Einstellung im Raum, sowie schließlich auf die Anordnung im Raumgitter. Alle diese voneinander unabhängigen Faktoren ergeben zusammen, inwiefern das Aggregat sich einem der beiden Grenzfälle der Hintereinander- oder Nebeneinanderschaltung nähert bzw. von den beiden Grenzfällen entfernt. Es war Wiener, der zum ersten Male alle diese Umstände, Gestalt, Orientierung und räumliche Anordnung der Partikel

1) Physik. Zeitschr. **28**, 417, 1927.
2) Physik. Zeitschr. **25**, 172 ff., 1924.

Digitized by Google

in ihrer Wirkung auf das Maß der Hintereinander- bzw. Parallelschaltung darzustellen versucht hat durch eine einzige Variable, die dort als „Formzahl" oder „Durchlaß" auftritt[1]). Diese Größen werden dort allerdings nicht auf Grund von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen eingeführt, sondern in Form einer versuchsweise angesetzten Erweiterung der Regel von Lorenz-Lorentz bzw. von Clausius-Mosotti.

Untersuchungen, bei welchen das vom Verfasser eingeführte strenge Verfahren der Einschließung innerhalb gewisser enger Schrankenwerte angewendet wurde, haben allerdings gezeigt, daß, von extremen Fällen abgesehen, Gestalt, Orientierung und Gitteranordnung der konstituierenden Teilchen auf den Wert der Eigenschaft des Mischkörpers einen verhältnismäßig geringen und innerhalb der erwähnten Schranken liegenden angebbaren Einfluß haben[2]). Weiter, daß diese Einflüsse sich bei regelloser Verteilung, z. B. bezüglich der Orientierung im Raum bei ellipsoidischen Einlagerungsteilchen in sehr weitgehendem Maße aus dem Ergebnis herausheben. Diese Umstände bringen es mit sich, daß die auf Grund molekularer Verteilung sich ergebende logarithmische Mischungsgleichung innerhalb sehr weiter Grenzen auch anwendbar bleibt auf künstliche und natürliche Konglomerate, deren Bestandteile im Verhältnis zu den Atomdimensionen sehr groß sind. Neben dieser Klasse von Mischkörpern, zu welchen nach den klassischen Versuchen von Matthiessen und nach neueren Messungen von Esmarch[3]) unter anderem die sogenannten mischkristallfreien oder heterogenen Metallegierungen gehören, gibt es aber ohne Zweifel zahlreiche Mischkörpertypen, welche von dem Typus der wahllosen und gleichberechtigten Vermengung nach einer bestimmten Richtung hin sehr weit entfernt sind und auf welche daher die logarithmische Mischungsgleichung nicht angewendet werden kann. Es sind dies beispielsweise vor allem solche Mischkörper, welche einem der beiden Grenzfälle der Hintereinander- bzw. der Nebeneinanderschaltung ihrer Bestandteile nahekommen, also geschichtete, strahlige, dendrilische u. dgl. Strukturen.

Um für diese Fälle zu einem Ansatz zu gelangen, der von der technischen Physik zur Darstellung ihrer Meßergebnisse dringend gebraucht wird[4]), ist von der elementaren Wahrscheinlichkeit der gegenseitigen Anordnung zweier benachbarter Konglomeratpartikel auszugehen. Wenn man zunächst für einen ersten Ansatz von den möglichen Zwischenlagen absieht, bzw. diese komponental zerlegt denkt, so ergeben sich hierfür die beiden Fundamentalfälle der Serien- bzw. Parallelschaltung zweier benachbarter heterogener Bestandteile. Diese beiden Fälle würden für sich allein, d. h. wenn sie für den ganzen Mischkörper zuträfen, zu zwei Werten für die Mischkörpereigenschaft führen, die auf die Raumeinheit bezogen, gegeben sind durch

$$x_0 = \vartheta_1 x_1 + \vartheta_2 x_2 \quad \text{und} \quad x_u = \frac{1}{\frac{\vartheta_1}{x_1} + \frac{\vartheta_2}{x_2}}.$$

Jeder dieser beiden Werte x_0 und x_u der spezifischen Leitfähigkeit eines Partikelpaares ist somit ein Maß für die elementare Wahrscheinlichkeit der den Eigenschaftswert bestimmenden Vorgänge. Der zugehörige Eigenschaftswert des Mischkörpers ergibt sich proportional der zusammengesetzten Wahrscheinlichkeit der Einzelfälle. Je näher die Gesamtanordnung dem Grenzfall der Hintereinanderschaltung kommt, desto zahlreichere, im übrigen willkürlich herausgegriffene Paare werden sich im Falle der Hintereinanderschaltung befinden.

Nennt man u die relative Häufigkeit dieses Falles, somit $1 - u$ die relative Häufigkeit des entgegengesetzten Falles, im Sinne der Festsetzungen des Vorausgehenden, so ergibt sich für den Wert der Mischkörpereigenschaft analog der statistischen Ableitung des logarithmischen Mischungsgesetzes:

$$x = \frac{(\vartheta_1 x_1 + \vartheta_2 x_2)^u}{\left(\frac{\vartheta_1}{x_1} + \frac{\vartheta_2}{x_2}\right)^{1-u}}.$$

Dieser Wert geht zunächst, wie es sein muß, für $u = 1$, somit $1 - u = 0$ über in

$$x = \vartheta_1 x_1 + \vartheta_2 x_2.$$

Dagegen ist für $u = 0$, somit $1 - u = 1$

$$x = \frac{1}{\vartheta_1/x_1 + \vartheta_2/x_2}.$$

Dies sind die beiden Grenzfälle, die der Hintereinander- und der Nebeneinanderschaltung entsprechen.

Setzt man weiter $u = 1/2$, so erhält man, wenn man dem x seinen u-Wert als Index beifügt,

$$x_{1/2} = \sqrt{x_1 x_2 \frac{(\vartheta_1 x_1 + \vartheta_2 x_2)}{(\vartheta_1 x_2 + \vartheta_2 x_1)}}.$$

Zu diesem Wert sind zwei Bemerkungen zu machen.

1) O. Wiener, Abh. der Leipz. Akad. **32**, 509, 1912.
2) Physik. Zeitschr. **25**, 193—204, 1924.
3) A. Matthiessen, Pogg. Ann. **122**, 19, 1864; W. Esmarch, Jahrb. d. Rad. **19**, 141, 1922 und Physik. Zeitschr. **25**, 484, 1924.
4) Vgl. z. B. W. Doebke, Berlin, Ferromagnetische Mischkörper. Vortr. am V. D. Phys.-Tag, Prag, 1929.

Digitized by Google

a) Einmal sieht man ohne weiteres, daß für Aggregate von diesem Typus $u = 1/2$, der somit in der Mitte zwischen den beiden Grenztypen der Serien- und der Parallelschaltung liegt, die Mischkörpereigenschaft x dargestellt ist durch einen Ausdruck, welcher bei Einführung der reziproken Körpereigenschaft $y = 1/x$ invariant bleibt — und zwar für alle Werte ϑ des gesamten Intervalls von 0 bis 1 —, ebenso wie dies der Fall ist bei dem aus den molekularen Elementarwahrscheinlichkeiten sich ergebenden logarithmischen Mischungsgesetz.

b) Für Mischkörper mit gleichem Anteil der Bestandteile

$$\vartheta_1 = \vartheta_2 = \frac{1}{2} \quad \text{wird} \quad x = \sqrt{x_1 x_2}$$

in vollständiger Deckung mit dem Wert, der sich aus dem logarithmischen Mischungsgesetz

$$x = x_1^{\vartheta_1} \cdot x_2^{\vartheta_2}$$

für diesen Fall ergibt.

In der ganzen Umgebung der Werte $u = 1/2$ und $\vartheta = 1/2$ liefert die Mischungsgleichung für nicht gleichberechtigte Aggregate

$$x = (\vartheta_1 x + \vartheta_2 x_2)^u \cdot \left(\frac{\vartheta_1}{x_1} + \frac{\vartheta_2}{x_2}\right)^{u-1}$$

mit großer Annäherung dieselben Werte, wie sie das logarithmische Mischungsgesetz für regellose gleichberechtigte Aggregate ergibt.

Von einer theoretisch begründeten Mischungsgleichung muß, wie O. Wiener zum erstenmal hervorgehoben hat, gefordert werden, daß sie ohne Rücksicht auf die Werte für Durchlaß und Raumverhältnis der Bestandteile der von dem Genannten aufgestellten Proportionalitätsforderung genügt, das heißt, daß sie für die Körpereigenschaft x den m-fachen Wert liefert, wenn die Werte x_1 und x_2 für die Körpereigenschaft der Komponenten ver-m-facht werden. Es folgt dies, wie Wiener gezeigt hat, aus einer fundamentalen Eigenschaft des Feldes der stationären Strömung. Diese Bedingung wird bekanntlich wohl von dem logarithmischen Mischungsgesetz, nicht aber von der Mischungsregel nach Lorenz-Lorentz bzw. Clausius-Mosotti erfüllt. Wie man unmittelbar sieht, genügt die Mischungsgleichung für nichtgleichberechtigte Mischungen für alle Werte ϑ und u zwischen 0 und 1 dieser Proportionalitätsbedingung. Setzt man nämlich

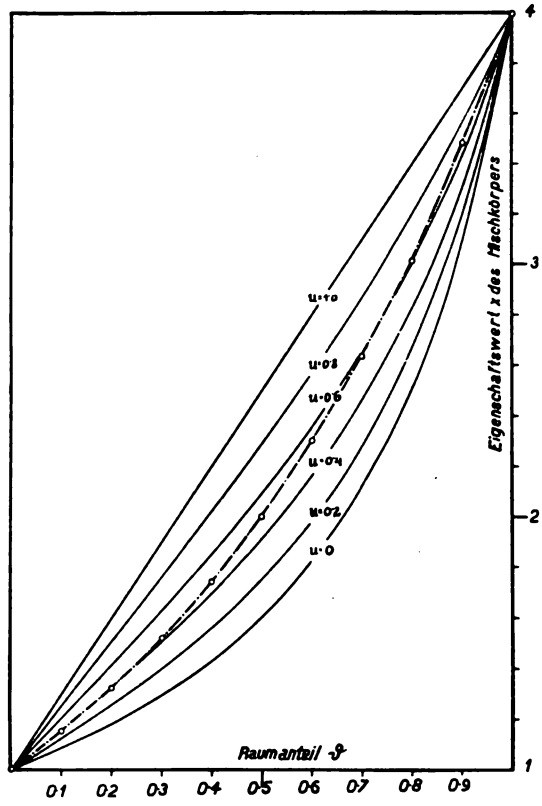
$$x_1 = \xi_1 \cdot m, \quad x_2 = \xi_2 \cdot m,$$

so kommt

$$x = (\vartheta_1 \xi_1 + \vartheta_2 \xi_2)^u \cdot m^u \cdot \left(\frac{\vartheta_1}{\xi_1} + \frac{\vartheta_2}{\xi_2}\right)^{u-1} \cdot m^{1-u}$$

$$= m (\vartheta_1 \xi_1 + \vartheta_2 \xi_2)^u \cdot \left(\frac{\vartheta_1}{\xi_1} + \frac{\vartheta_2}{\xi_1}\right)^{u-1} = m \cdot \xi .$$

Die verschiedenen Werte u zwischen den Grenzen 1 und 0 ergeben somit für die Gesamtheit der Werte des Teilverhältnisses ϑ von 0 bis 1 eine Schar von Kurven, deren jede, mit O. Wiener zu sprechen, einen gewissen „Durchlaß" des Mischkörpermodells kennzeichnet. Es soll dabei, um jeder Möglichkeit eines Mißverständnisses vorzubeugen, nicht unausgesprochen bleiben, daß sehr verschiedene Mischkörpermodelle, die sich untereinander gleichzeitig durch Teilchen-Gestalt, -Orientierung und -Anordnung unterscheiden, trotzdem ein und derselben Durchlaßtype angehören können. Allerdings wird dies bei nichtisotropen Anordnungen, wenn es für eine Richtung zutrifft, für andere Richtungen im allgemeinen nicht mehr zutreffen. Ist jedoch das Aggregat so konstituiert, daß die Partikelgestalt beider Bestandteile zwar verschieden ist, die beiden Genera von Partikeln jedoch bezgl. ihrer räumlichen Anordnung und ihrer Längsachsenorientierung regellos im Raum verteilt sind, so läßt der experimentell festgestellte Durchlaßwert u ganz im Sinne der Wienerschen Auffassung einen gewissen Rückschluß auf die



Die Mischkörpereigenschaft x als Funktion des Raumanteiles ϑ der Bestandteile und des „Durchlasses" u für nichtgleichberechtigte Mischungsaggregate. (Die gestrichelte Kurve gibt zum Vergleich den Verlauf der logarithmischen Mischungsfunktion $x = x_1^{\vartheta_1} \; x_2^{\vartheta_2}$.)

Digitized by Google

Tabelle

der Mischungsfunktion für nicht gleichberechtigte Aggregate

$$x = \frac{(\vartheta_1 x_1 + \vartheta_2 x_2)^u}{\left(\frac{\vartheta_1}{x_1} + \frac{\vartheta_2}{x_2}\right)^{1-u}}$$

für die Eigenschaftswerte $x_1 = 1$, $x_2 = 4$ für die Werte des „Durchlaß" $0 \leqq u \leqq 1$ und für die Werte des Raumanteiles $0 \leqq \vartheta \leqq 1$ fortschreitend von 10 zu 10 Proz.

(In der mittelsten Spalte [$u = 0{,}5$] sind, durch Fettdruck hervorgehoben, jedesmal die entsprechenden Werte bei gleichberechtigter regelloser Anordnung, die sich nach dem logarithmischen Mischungsgesetz ergeben, beigefügt.)

u	1	0,9	0,8	0,7	0.6	0,5	0,4	0.3	0,2	0,1	0.0
	Werte x der Mischkörpereigenschaft										
						4,000					
$\vartheta = 0$	4	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
						3,422					
0,1	3,7	3,633	3,566	3,501	3,437	3,374	3,313	3,252	3,192	3,134	3,078
						3,013					
0.2	3,4	3,297	3,197	3,100	3,007	2,916	2,827	2,742	2,659	2,578	2,500
						2,639					
0.3	3,1	2,982	2,869	2,760	2,656	2,555	2,458	2,364	2,275	2,188	2,105
						2,298					
0 4	2,8	2,682	2,568	2,460	2,356	2,256	2,161	2,070	1,982	1,898	1,818
						2,000					
0,5	2,5	2,391	2,287	2,187	2,091	2,000	1,913	1,829	1,750	1,673	1,600
						1,741					
0.6	2,2	2,108	2,018	1,933	1,851	1,773	1,698	1,626	1,557	1,492	1,429
						1,516					
0,7	1,9	1,828	1,759	1,692	1,628	1,566	1,506	1,449	1,394	1,341	1,290
						1,321					
0.8	1,6	1,552	1,505	1,459	1,415	1,372	1,330	1,290	1,251	1,213	1,176
						1,149					
0.9	1,3	1,276	1,253	1,230	1,208	1,186	1,164	1,143	1,122	1,101	1.081
						1,000					
1,0	1.0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1.000

Gestalt der Partikel, z. B. deren geringere oder größere Abweichung von der Kugelgestalt zu. Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, daß die vorliegende Mischungsfunktion anwendbar bleibt bis zu extremen Eigenschaftswerten x_1 und x_2 beider Bestandteile, indem sie noch für die Grenzwerte $x_i = 0$ und $x_i = 1$ die richtigen Grenzwerte für den Eigenschaftswert x des Aggregatkörpers liefert.

Die obige Tabelle zeigt den Verlauf der Werte der Mischkörpereigenschaft x als Funktionen des Mischungsverhältnisses, vom Durchlaßtypus $u = 0$ bis zum Durchlaßtypus $u = 1$ fortschreitend von $^1/_{10}$ zu $^1/_{10}$. Als relative Eigenschaftswerte der Bestandteile sind zugrunde gelegt $x_1 = 1$, $x_2 = 4$.

In der mittleren Spalte für $u = {}^1/_2$ sind über den sich so ergebenden Werten, durch Fettdruck hervorgehoben, jene Werte beigefügt, die sich bei molekularer regelloser Anordnung aus dem logarithmischen Mischungsgesetz ergeben.

In der beigegebenen Figur sind die Zahlenwerte der Tabelle zu Kurven zusammengefaßt für die Durchlaßwerte

$$u = 0 \quad 0{,}2 \quad 0{,}4 \quad 0{,}6 \quad 0{,}8 \quad 1.0$$

Außerdem ist die logarithmische Mischungskurve als strichpunktierte Linie eingetragen. Man sieht, wie der Verlauf der logarithmischen Kurve für Aggregate mit gleichem Raumanteil beider Bestandteile mit der Kurve vom Durchlaß $u = 0.5$ im mittleren Teil des Verlaufes übereinstimmt, während sie an den Enden ihres Verlaufes gegen die Kurven vom Durchlaß 0,4 bzw. 0,6 tendiert. Daran sei noch kurz nachstehende Bemerkung geknüpft:

Im allgemeinen wird man nicht, wie hier geschehen ist, voraussetzen können, daß der Durchlaß u von der Konzentration ϑ des Gemisches vollkommen unabhängig ist. Eine wenn auch geringe funktionale Abhängigkeit der Größe u von ϑ bringt Abweichungen hervor, welche an beiden Enden der Kurve jedesmal eine Verschiebung im Sinne des Verlaufes der logarithmischen Kurve zur Folge haben müssen.

Die Untersuchung des physikalisch-techni-

Digitized by Google

schen Zahlenmaterials führt zu nachstehendem Ergebnis:

1. Entweder es verlaufen die Eigenschaftswerte einer Mischkörperreihe entlang einer bestimmten Kurve der u-Schar; dies entspricht dem Falle, daß keine merkliche funktionale Abhängigkeit des u-Wertes von ϑ vorliegt. In diesem Falle ist es möglich, die ganze Mischkörperreihe außer durch die Eigenschaftswerte der Bestandteile durch einen einzigen Wert der Größe u festzulegen.

2. Oder aber: die Verbindung der experimentell gefundenen Werte einer Mischkörperreihe durchsetzt in ihrem Verlaufe mehrere Kurven der u-Schar. In diesem Falle muß außer den Eigenschaftswerten der Bestandteile die Größe u als Funktion von ϑ angegeben werden, um die Mischkörperreihe eindeutig festzulegen. Mischkörperreihen des zweiten der beiden angeführten Fälle liegen vor, wenn sich im Mischkörper infolge innerer molekularer Kräfte Ketten, dendritische Strukturen oder dergl. ausbilden, deren Bildung selbst wieder von dem Raumanteil der Komponenten abhängt.

Bemerkung bei der Korrektur: Es könnte scheinen, als ob unser Ansatz für nicht gleichberechtigte Aggregate zumindest für $u = \frac{1}{2}$, in welchem Falle sowohl dem Wienerschen Proportionalitätspostulat, als auch der Invarianzforderung gegenüber der Inversion genügt ist, neben die logarithmische Mischungsgleichung auch für regellose Aggregate als eine zweite gleichberechtigte Möglichkeit treten könnte. Dies kann schon deshalb nicht der Fall sein, weil die Gleichung

$$x = (\vartheta_1 x_1 + \vartheta_2 x_2)^u \cdot \left(\frac{\vartheta_1}{x_1} + \frac{\vartheta_2}{x_2}\right)^{u-1}$$

einer anderen wichtigen Invarianzbedingung nicht genügt, nämlich der Invarianz gegenüber wiederholter Anwendung auf Mischkörper zweiter und höherer Ordnung. Damit soll folgendes gemeint sein: Erzeugt man eine Mischung nicht aus den beiden Ausgangskörpern, sondern aus Körpern, die selbst wieder Mischungskörper der beiden Ausgangsstoffe sind, so muß eine Mischungsformel, wenn sie der obenangeführten Invarianzbedingung genügt, für einen solchen Mischungskörper zweiter Ordnung dasselbe Ergebnis bei wiederholter Anwendung liefern, wie bei einfacher Anwendung auf die beiden Körper selbst. Man muß also für beliebige Werte von x_1, x_2, ϑ_1, ϑ_2 den gleichen Wert x für die Eigenschaft des Produktes erhalten, gleichgültig ob man von den beiden Ausgangskörpern unmittelbar zum Mischkörper zweiter Ordnung übergeht oder ob man dies durch wiederholte Anwendung der Mischungsformel über die Mischkörper erster Ordnung tut. Die hier für nichtgleichberechtigte Mischkörper in Ansatz gebrachte Formel erfüllt diese Invarianzbedingung nicht, selbst nicht einmal für den Wert $u = \frac{1}{2}$, wie man sich durch numerische Berechnung eines Beispieles überzeugen kann. Damit scheidet sie für regellose gleichberechtigte Aggregate gegenüber der logarithmischen Mischungsregel von vornherein aus.

Zusammenfassung.

Die vom Verf. für sog. „gleichberechtigte" Mischkörper, insbesondere mit molekularem Aufbau, hergeleitete logarithmische Mischungsgleichung wird ergänzt durch eine Mischungsfunktion für nicht gleichberechtigte Mischungen, die alle möglichen Aggregattypen vom Grenzfall der Serienschaltung bis zu dem der Reihenschaltung umfaßt. Die auf Grund einer statistischen Auffassung der Mischkörpereigenschaft gewonnene Mischungsfunktion entspricht — im Gegensatz zu der nach Lorenz-Lorentz bzw. Clausius-Mosotti — dem von O. Wiener aufgestellten Proportionalitätspostulat sowie der vom Verf. aufgestellten Invarianzeigenschaft bei der Inversion und geht für Mischungen, die zwischen den beiden Grenzfällen der Serien- und Reihenschaltung ihrer elementaren Bausteine in der Mitte liegen, asymptotisch in die logarithmische Mischungsfunktion für „gleichberechtigte" Aggregate über.

Prag-Reichenberg, am 21. September 1929.

(Eingegangen 28. September 1929.)

Digitized by Google

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES V. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN PRAG VOM 15.—21. SEPTEMBER 1929.

H. Fränz (Charlottenburg), Zur Zählung von α- und *H*-Teilchen mit dem Multiplikationszähler. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit Tafel XXIII.

Es soll über Anwendungen der Methode von Geiger und Klemperer[1]) zur Zählung von α- und *H*-Teilchen bei Gegenwart einer intensiven β- und γ-Strahlung berichtet werden. Ziel der Versuche sind Untersuchungen über Atomzertrümmerung und Reflexion von α-Strahlen mit den energiereichen α-Strahlen des *RaC*. Da *RaC* außer α-Strahlen auch eine sehr starke β-γ-Strahlung aussendet, konnten solche Versuche bisher im wesentlichen nur nach der subjektiven Szintillationsmethode ausgeführt werden. Die sonst in letzter Zeit ausgearbeiteten Zählmethoden, die Methode von Greinacher und ihr ähnliche[2]), sowie die Methode des Hoffmannschen Elektrometers[3]), sind bisher nur auf die langsamen, aber von β-γ-Strahlung freien α-Strahlen des Poloniums angewendet worden.

Das Prinzip des Multiplikationszählers von Geiger und Klemperer ist proportionale Verstärkung durch Stoßionisation. Geiger und Klemperer konnten zeigen, daß sich mit diesem Zähler in Verbindung mit einem leidlich empfindlichen Saitenelektrometer eine homogene α-Strahlung auch bei gleichzeitigem Vorhandensein einer recht intensiven β-γ-Strahlung nachweisen läßt. Trotzdem reicht der Zähler in dieser einfachen Anordnung noch nicht zu Untersuchungen der oben erwähnten Art aus. Der Grund ist das zu kleine zeitliche Auflösungsvermögen der Anordnung. Ein einzelnes β-Teilchen bewirkt zwar keinen merklichen Effekt. Im vorliegenden Fall ist jedoch mit 10^4 bis 10^5 β-Teilchen pro sec. zu rechnen; um nun zu vermeiden, daß die Wirkungen einer zu großen Zahl von β-Teilchen sich addieren, muß die Dauer eines Einzelausschlages aufs äußerste herabgedrückt werden. Hierzu muß zunächst der Primärvorgang im Zähler selbst möglichst schnell sein. Deshalb wurde der Zähler mit Wasserstoff gefüllt, einem Gas, in welchem bekanntlich die Ionenbeweglichkeit besonders groß ist. Zweitens wurde als Anzeigeinstrument an Stelle des verhältnismäßig trägen Saitenelektrometers ein Siemensscher Schleifenoszillograph mit einer Eigenfrequenz von 2000 Perioden/sec. benutzt. Bei der geringen Empfindlichkeit dieses Instrumentes mußte nun der Stromstoß, den der Zähler liefert, verstärkt werden. Hierzu wurde ein Dreiröhrenwiderstandsverstärker mit kapazitativer Koppelung benutzt. Es zeigte sich nun, daß dieser Verstärker einzelne Stoßvorgänge, wie sie ein Zähler liefert, nicht trägheitsfrei verstärkt, wenn man die Schaltelemente so dimensioniert, wie es bei solchen Verstärkern üblich ist. Wenn man auf das Gitter der ersten Röhre eine Ladung bringt, so hängt die Form und die Abklingungszeit des Stromstoßes im Anodenkreis der letzten Röhre in sehr komplizierter Weise von den Zeiten ab, in denen die Ladungen der Koppelungskondensatoren über die Gitterableitungswiderstände abfließen. Ortner und Stetter[1]) haben für bestimmte Größen der Kondensatoren und Widerstände diese Vorgänge berechnet. Praktisch ist man jedoch auf Probieren angewiesen, um hier genügend schnelle Vorgänge und dabei doch eine ausreichende Verstärkung zu erhalten. Nach vielen Versuchen wurde folgende Kombination als geeignet gefunden: Die Zählerspitze wurde direkt mit dem ersten Gitter verbunden und über einen Widerstand von etwa 10^8 Ohm abgeleitet. Der Kopplungskondensator zwischen der ersten und zweiten Röhre hatte eine Kapazität von 10 000 cm, der Kondensator zwischen der zweiten und dritten Röhre 1000 cm, der Gitterableitungswiderstand betrug an der zweiten Röhre 10^7 Ohm, an der dritten Röhre 10^5 Ohm, die Widerstände in den Anodenkreisen 2 bis 3×10^5 Ohm. Im Anodenkreis der dritten Röhre lag der Oszillograph.

Außer durch die Kondensatoren und Widerstände kann eine Trägheit bei der Verstärkung von Stoßvorgängen aber noch direkt durch die erste Röhre entstehen, und zwar durch den Gitterstrom positiver Ionen, die von den Gasresten in der Röhre herrühren. Diese Verzögerungsvorgänge hat früher schon Rosenberg[2]) beobachtet. Bei der als Eingangsröhre benutzten

1) H. Geiger und O. Klemperer, Zeitschr. f. Phys. **49**, 753, 1928.

2) Z. B.: H. Greinacher, Zeitschr. f. Phys. **36**, 364, 1926; G. Ortner und G. Stetter, Zeitschr. f. Phys. **54**, 449, 1929. Weitere Arbeiten s. d.

3) G. Hoffmann und H. Pose, Zeitschr. f. Phys. **6**, 405, 1929.

1) G. Ortner und G. Stetter, Zeitschr. f. Phys. **54**, 461, 1929.

2) H. Rosenberg, Naturwiss. **9**, 359, 1921.

Digitized by Google

Fig. 4a.

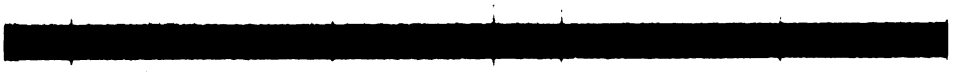


Fig. 4b.

Digitized by Google

Digitized by Google

Röhre Valvo H 406 Spezial lassen sich diese Verzögerungen dadurch genügend beheben, daß man an den Gitterwiderstand nicht eine negative, sondern eine positive Vorspannung von einigen Volt legt.

Die Reaktionszeit der Anordnung ist jetzt durch die Trägheit des Oszillographen bestimmt. Der ganze Ausschlag, der nach beiden Seiten der Null-Linie geht, liegt innerhalb von einer tausendstel Sekunde.

Was sich mit dieser Anordnung erreichen läßt, sollen die folgenden Figuren zeigen. Zu-

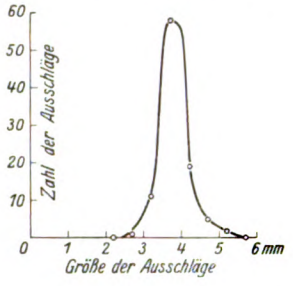


Fig. 1.

nächst wurde in den Zähler ein schmales, homogenes Bündel von *RaC*-α-Strahlen von 5,06 cm Restreichweite geschickt. Die Verteilung der Ausschlagsgrößen zeigt Fig. 1. Die Streuung ist etwa von normaler Größe. Die α-Strahlen wurden nun durch Aluminiumfolien sukzessive abgebremst. Die Teilchenzahl in Abhängigkeit von der Reichweite zeigt Fig. 2, die das normale Aus-

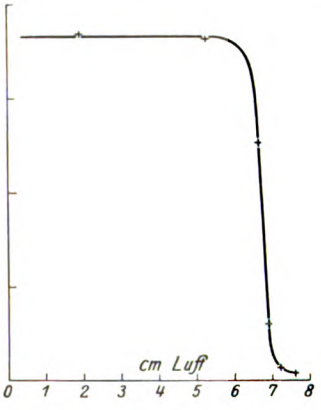


Fig. 2.

sehen einer solchen Kurve hat. Es werden also auch die Teilchen kurzer Reichweite gezählt. Fig. 3 zeigt das Ende einer Reichweitenkurve von H-Teilchen, die durch α-Strahlen von *RaC* in Paraffin ausgelöst wurden. Die hier gemessene Reichweite stimmt gut mit der von Rutherford gefundenen Reichweite von 32 cm überein. Es werden also auch die H-Teilchen kürzester Reichweite erfaßt. Fig. 4a zeigt einen Ausschnitt aus einem Registrierfilm dieser Beobachtungsserie. Man sieht, daß die H-Teilchen sich deutlich aus der allgemeinen Unruhe herausheben, die durch die β-Teilchen hervorgerufen wird. Zum Vergleich zeigt Fig. 4b eine Aufnahme von natürlichen H-Teilchen von 0—6 cm Restreichweite, die mit Polonium erzeugt wurden, also ohne Gegenwart einer β-Strahlung. Die Breite der Null-Linie ist durch die Spaltbreite an der Beleuchtungsvorrichtung des Oszillographen bedingt. Fig. 5 schließlich zeigt die Verteilung der Ausschlagsgrößen bei dem letztgenannten

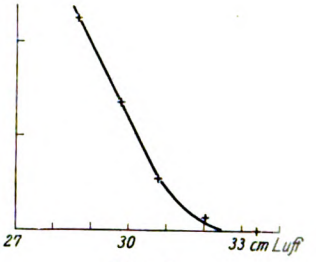


Fig. 3.

Versuch. Die Kurve zeigt ein ausgesprochenes Maximum bei einer Ausschlagsgröße von etwa 1,5 mm. Die Zahl der Teilchen läßt sich also durch Integration der Kurve einwandfrei ermitteln.

Die Ermittlung der Teilchenzahl wird in Frage gestellt oder unmöglich gemacht, sobald die Größe der Unruhe, die von den β-Teilchen herrührt, sich bis in die Gegend des Maximums der Verteilungskurve der zu untersuchenden Teilchen (von der Art der Fig. 1 und 5) erstreckt oder gar darüber hinausgeht. In der vorliegenden Form ist die beschriebene Methode ohne weiteres zu Untersuchungen über die Reflexion

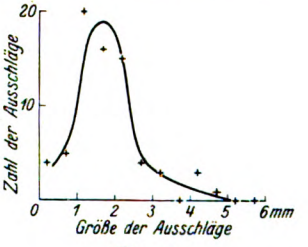


Fig. 5.

von α-Teilchen geeignet, da sich die α-Ausschläge auch bei einer sehr inhomogenen Strahlung stets deutlich aus der β-Strahlenunruhe herausheben.

Der Nachweis von Atomtrümmern unter Verwendung von *RaC*-α-Strahlen wurde bisher nur bei *Al* nach der Rückwärtsmethode versucht. Hier konnten bis jetzt noch nicht völlig einwand-

Digitized by Google

freie Resultate erhalten werden. Wegen der kleinen Ausbeuten beim Aluminium muß man nämlich verhältnismäßig starke *RaC*-Präparate verwenden, wenn man unter einigermaßen definierten Öffnungswinkeln arbeiten will. Außerdem haben die *H*-Strahlen aus *Al* zum Teil sehr große Reichweiten und gerade diese geben wegen ihres kleinen Ionisierungsvermögens sehr kleine Ausschläge. Bei den bisherigen Versuchen erstreckt sich die β-Strahlenunruhe etwa gerade bis in das Maximum der Verteilungskurve der *H*-Ausschläge. Daher läßt sich für die Ausbeute bisher nur eine obere Grenze angeben. Bei der Verwendung von α-Strahlen von 6,3 cm Restreichweite ist unter einem mittleren Winkel von 125^0 die Ausbeute an *Al*-Atomtrümmern bei einer Absorption zwischen 4 und 9 cm Luftäquivalent nach vorsichtiger Schätzung nicht höher als 10 pro Million, wenn man in üblicher Weise auf den Raumwinkel 4π umrechnet. Es ist jedoch zu hoffen, daß die Methode schon in ihrer jetzigen Form einwandfreie Resultate liefert, wenn man statt *Al* Substanzen untersucht, die größere Ausbeuten an Atomtrümmern geben.

Diskussion.

Herr Stetter (Wien): Die Verwendung des Schleifenoszillographen in Verbindung mit sehr raschem Ablauf des zu registrierenden Vorganges ist offenbar der richtige Weg zur Lösung der vorliegenden Aufgabe, α- und *H*-Strahlen zu zählen, wenn gleichzeitig intensive β- und γ-Strahlung vorhanden ist. Wir haben in Wien schon seit einiger Zeit die Ausgestaltung des Röhrenelektrometers zur Verwendung eines Oszillographen vorbereitet. Denn wenn auch bei diesem, ohne Stoßionisation und absolut proportional arbeitenden Instrument schwache β-Strahlung nicht stören kann, zwingen doch die Verhältnisse bei Atomzertrümmerungsversuchen mit *RaC* und auch andere Gründe, die hier zu weit führen würden, zu einer Veränderung in der genannten Richtung.

Was die Proportionalität bei der von Herrn Fränz beschriebenen Anordnung betrifft, so ist diese durch die Homogenität der Ausschläge bei homogener α-Strahlung nicht erwiesen; dies zeigt vielmehr nur, daß gleiche Anfangseffekte auch gleiche Endeffekte hervorrufen. Dennoch scheint die Anordnung annähernd proportional zu arbeiten, da, wie ich von Herrn Fränz höre, das Verhältnis der *H*-Ausschläge zu den α-Ausschlägen sich als ungefähr 1:4 ergibt, was mit unseren Ergebnissen mit dem Röhrenelektrometer, das zweifellos proportional bis zu den kleinsten Ionenmengen registriert, in Einklang steht.

Zu der von Herrn Fränz genannten Ausbeuteziffer von höchstens 10 pro 10^6 ist zunächst zu sagen, daß die Zahl der beobachteten Atomtrümmer offenbar verschieden ist, je nachdem, welche Beobachtungsmethode verwendet wird. Die Zahlen, die seinerzeit in Wien nach der Szintillationsmethode gewonnen wurden, liegen ja um ein mehrfaches höher. Dagegen haben wir bei Versuchen mit dem Röhrenelektrometer noch kleinere Zahlen gefunden als Herr Fränz, allerdings mit Polonium als Strahlungsquelle. Eine größere Anzahl von Zertrümmerungsversuchen an verschiedenen Elementen mit dem genannten Instrument, die meist viel kleinere Ausbeuten ergaben als die Szintillationsmethode, haben wir bisher nicht in extenso veröffentlicht, weil wir glaubten, daß, solange die prinzipielle Frage, was man eigentlich mit den verschiedenen Zählmethoden registriert, nicht entschieden ist, speziellere Angaben nur von beschränktem Wert sein können. Wir haben nun, um eine Grundlage für weitere Versuche zu schaffen, ausführliche Vergleiche an natürlichen *H*-Strahlen (aus Paraffin ausgelöst) mit der elektrischen und mit der Szintillationsmethode ausgeführt, die das merkwürdige Resultat ergaben, daß die Zahl der beobachteten Teilchen nicht gleich war, sondern etwa wie 1:2 sich verhielt. Der experimentelle Tatbestand ist also: für die beiden genannten Beobachtungsmethoden bei natürlichen *H*-Teilchen ein Verhältnis 1:2, bei Atomtrümmern nach rückwärts ein noch viel kleineres Verhältnis, bei Atomtrümmern nach vorwärts annähernd Übereinstimmung (wegen der in der vorigen Diskussionsbemerkung genannten Schwierigkeiten noch nicht sicher festgestellt). Eine befriedigende Erklärung für diese auffallenden Ergebnisse liegt bis jetzt nicht vor. Wir haben wohl verschiedene Arbeitshypothesen, nach denen die Aufklärung dieser Erscheinungen bereits in Angriff genommen worden ist, jedoch werden die hierzu nötigen Arbeiten voraussichtlich noch längere Zeit dauern.

Hans H. Wolff (Dresden), Packungseffekte in den Atomkernen.

Für die Erforschung der Struktur der Atomkerne ist die genaue Kenntnis der Atomgewichte der Elemente bzw. ihrer einzelnen Isotopen von größter Bedeutung. In dieser Hinsicht bilden die außerordentlich exakten Messungen, welche Aston im Jahre 1927 veröffentlicht hatte[1]), einen wesentlichen Fortschritt. Es gelang ihm, die Atomgewichte mit der beträchtlichen Genauig-

1) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 487, 1927 und Nature **120**, 956, 1927.

Digitized by Google

Tabelle I.

	N	n_ε	$\vartheta = 10^3 D$		N	n_ε	$\vartheta = 10^3 D$
He	2	2	28,7	$Ar\,40$	18	22	338
$Li6$	3	3	34,6	$Ni\,58$	28	30	505[2])
$Li7$	3	4	42,1	As	33	42	644
$B\,10$	5	5	63,8	$Kr\,78$	36	42	676
$B\,11$	5	6	74,0	$Br\,79$	35	44	680
C	6	6	89,1	$Kr\,80$	36	44	691
N	7	7	100,1	$Kr\,81$	36	45	699
O	8	8	123,5	$Kr\,82$	36	46	706
F	9	10	146,7	$Kr\,83$	36	47	713
$Ne\,20$	10	10	154,0	$Kr\,84$	36	48	720
$(Ne\,22$	10	12	165,1)	$Kr\,86$	36	50	734
P	15	16	256,7	$Sn\,120$	50	70	1014
$Cl\,35$	17	18	287	J	53	74	1048
$Ar\,36$	18	18	302	$Xe\,134$	54	80	1105
$Cl\,37$	17	20	305	Hg	80	120	1528
				$Pb\,206$	82	124	1574

keit von 1 : 10000 zu bestimmen. Diese Messungen erlauben es, die Abweichungen der Atomgewichte von den ganzen Zahlen zu berechnen und damit die Packungsdefekte, d. h. die Massenverluste, welche durch die große Annäherung der Partikeln in den Atomkernen bedingt sind. Aston bildete die Abweichung eines jeden auf O = 16 bezogenen Atomgewichtes von der Anzahl der im Kern vorhandenen Protonen. Diese Differenz teilte er durch die genannte Anzahl und bezeichnete die gefundene Größe als „packing fraction". Die packing fractions sind die Pakkungsdefekte, bezogen auf ein Proton, welche sich ergeben, wenn man die Packungswirkungen der Atome mit derjenigen von Sauerstoff vergleicht. Um die wahren Defekte zu erhalten, muß man die auf $H = 1$ bezogenen Atomgewichte zugrunde legen. Dies tut Strum in einer im Jahre 1928 veröffentlichten Arbeit[1]).

A_H sei ein auf $H = 1$ bezogenes Atomgewicht; n_P bedeute die Anzahl der Protonen. Dann ist der Massendefekt durch die Gleichung gegeben:

$$D = n_P - A_H .$$

Tabelle I gibt einen Überblick über die Größe, welche D bei den untersuchten Körpern annimmt. Es wurde die Bezeichnung

$$\vartheta = 10^3 \cdot D$$

benutzt. N bedeutet die Atomnummer und n_ε die Zahl der Kernelektronen ($n_\varepsilon = n_p - N$).

Um nun über die Packungseffekte nähere Kenntnis zu erlangen, muß man versuchen, die Einwirkung getrennt festzustellen, welche einerseits die Protonen, andererseits die Elektronen, welche den Kern zusammensetzen, ausüben. Den durch ein Proton bedingten Anteil an dem Massenverlust ϑ nennen wir ϑ_P, den durch ein Elektron verursachten ϑ_ε. Durch Vergleich der Massendefekte von ihrem Atomgewicht nach unmittelbar oder nahe aufeinander folgenden Körpern kann man feststellen, welche Packungswirkung die jedesmal hinzukommenden Partikeln bedingen. Besonders häufig kommt es vor, daß die Kernbestandteile um ein Proton und ein Elektron, bzw. um die gleiche Anzahl von Protonen und Elektronen vermehrt werden. Dies ist der Fall, wenn man von einem Isotopen eines Elementes zu dem nächst schwereren übergeht.

Tabelle II.

	$\vartheta_P + \vartheta_\varepsilon$		ϑ_P		$2\vartheta_P + \vartheta_\varepsilon$
		$(B_{11}C$ . .	15,1)		
$Li6, 7$ . .	7,5	$FNe\,20$.	7,3	$Li6\,B\,10$	15,3
$B\,10, 11$.	10,2	$Cl\,35\,Ar\,36$	15	$Li7\,B\,11$	
$Cl\,35, 37$.	9	$AsKr\,78$.	10,7	$(CN$ . .	11,0)
$Ar\,36, 40$.	9	$Br\,79\,Kr\,80$	11	NO . .	23,4
$Kr\,78, 80$.	7,5			$ONe\,20$	15,3
$Kr\,80, 81$.	8			$PCl\,35$	15
$Kr\,81, 82$.	7				
$Kr\,82, 83$.	7				
$Kr\,83, 84$.	7				
$Kr\,84, 86$.	7				
Mittel	7,9		11,0		17,3

In Tabelle II sind die so sich ergebenden Werte von $\vartheta_P + \vartheta_\varepsilon$ verzeichnet. Auch der Fall kommt wiederholt vor, daß sich zwei Kerne nur in der Anzahl ihrer Protonen unterscheiden. Die Werte

1) L. Strum, Zeitschr. f. Phys. **50**, 555, 1928.
2) Vorläufiger Wert.

Digitized by Google

von ϑ_P, die er liefert, sind ebenfalls aus Tabelle II zu ersehen. Die Werte von $\vartheta_P + \vartheta_e$ zeigen ein ziemlich regelmäßiges Verhalten; weniger ist dies bei den Werten von ϑ_P der Fall. Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, daß der Mittelwert von $\vartheta_P + \vartheta_e$ kleiner ist als der von ϑ_P, d. h. $\bar{\vartheta}_e$ hat einen negativen Wert[1]). Es ist $\bar{\vartheta}_e = -3{,}1$. Für $2\,\vartheta_P + \vartheta_e$ erhält man das Mittel 17,3, während es nach den soeben angegebenen Werten von $\bar{\vartheta}_P$ und $\bar{\vartheta}_e$ 18,9 sein müßte. Der Unterschied der Defekte ϑ von As und Ar 40 beträgt 306. Die Beziehung

$$\Delta\vartheta = 35\,\bar{\vartheta}_P + 20\,\bar{\vartheta}_e$$

ergibt den wenig abweichenden Betrag 323, wenn für $\bar{\vartheta}_P$ und $\bar{\vartheta}_e$ die oben angegebenen Werte eingesetzt werden.

Wir wollen nun versuchen, festzustellen, ob die Beträge von ϑ_P in ihrer Abhängigkeit vom Atomgewicht Verschiedenheiten aufweisen. Zu diesem Zwecke bilden wir für eine Auswahl von Körpern die Differenzen $\Delta\vartheta$ der ihnen zugehörigen Packungsdefekte ϑ. In die Gleichung

$$\Delta\vartheta = \bar{\vartheta}_P \Delta n_P + \bar{\vartheta}_e \Delta n_e$$

setzen wir den konstanten Wert $\bar{\vartheta}_e = -3{,}1$ ein und berechnen $\bar{\vartheta}_P$. Man kann annehmen, daß eine eventuelle Veränderlichkeit von ϑ_e auf das Resultat keinen allzu großen Einfluß ausübt, da $|\bar{\vartheta}_e \Delta n_e|$ fast immer kleiner als $\frac{1}{3}\Delta\vartheta$ ist. Die

Tabelle III.

	Δn_P	Δn_e	$\Delta\vartheta$	$3{,}1 \cdot \Delta n_e$	$\bar{\vartheta}_P$	
$Li6Ne20$ . . .	14	7	119,4	21,7		10,1
$Ne20Ar40$. . .	20	12	184	37,2		11,1
$Ar40Ni58$. . .	18	8	167	24,8		10,7
$Ni58As$	17	12	139	37,2		10,4
$AsKr86$	11	8	90	24,8		10,4
$Kr86Sn120$ . .	34	20	280	62		10,1
$Sn120J$.	7	4	34	12,4	6,6	8,7
$JXe134$	7	6	57	18,6	10,8	
$Xe134Hg$ . . .	66	40	423	124		8,3
$HgPb206$. . . .	6	4	46	12,4		9,7

Ergebnisse zeigt Tabelle III. Die Werte von $\bar{\vartheta}_P$ weisen keine großen Schwankungen auf und nehmen mit steigendem Atomgewicht etwas ab. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß der Atomkern bei den schwereren Elementen in seinen äußeren Teilen besonders lose gebaut ist, so daß die Anlagerung von Protonen relativ geringe Packungswirkungen zur Folge hat. Hiermit steht vielleicht im Zusammenhang, daß sich unter den schwersten Elementen die radioaktiven Körper befinden. Eine entsprechende Anschauung erwähnt auch Aston.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Packungsdefekte durch Umlagerung der Kernbestandteile, welche mit Energieausstrahlung verbunden sind, beeinflußt sein könnten, ferner dadurch, daß die in den Kern eintretenden Partikeln kinetische Energie besitzen, oder auch durch eine anderweitige Energieübertragung. Es ist im Auge zu behalten, daß die gewonnenen Ergebnisse durch die Versuchsungenauigkeiten merklich beeinflußt sein können.

Zum Schluß werde die Frage erörtert, wie sich der negative Wert von $\bar{\vartheta}_e$ erklärt. Nimmt man an, daß ein Elektron ohne Energieausstrahlung in den Kern aufgenommen wird, so müßte es bereits vor der Annäherung an diesen eine Geschwindigkeit besitzen, welche der Masse $-\vartheta_e$ entspricht. Diese Geschwindigkeit würde die beträchtliche Größe $0{,}982\,c$ haben, also einen Betrag, wie er sehr schnellen β-Strahlen zukommt. Ferner könnte man annehmen, daß ein Elektron gleichzeitig mit einem Proton in den Kern gelangt, dieser also ein Neutron aufnimmt[1]). Wenn nun die Anziehung, welche der Kern auf das Proton ausübt, durch ein magnetisches Moment des letzteren bedingt wird[2]), so könnte man sich denken, daß ein das Proton umkreisendes Elektron diese Anziehung vermindert, so daß ein geringerer Packungsdefekt auftritt. Ein Neutron von der angedeuteten Beschaffenheit würde allerdings nicht stabil sein. Schließlich ist in Betracht zu ziehen, daß ein Neutron beim Übergang in den Kern mangels einer elektrischen Gesamtladung keine oder eine verminderte Ausstrahlung haben dürfte. Die letztere Erklärung für die Verminderung des Massendefektes eines Protons durch ein Elektron ist wohl am meisten wahrscheinlich.

Zusammenfassung.

Auf Grund der genauen Atomgewichtsbestimmungen von Aston werden die Anteile, welche die Protonen und Elektronen zu den Packungsdefekten der Atomkerne liefern, gesondert berechnet. Hierbei ergibt sich für die

1) Bei der Mittelbildung wurden immer die auf C sich beziehenden Werte ausgeschaltet, da dieses Element ein besonders abweichendes Verhalten hinsichtlich des Packungseffektes zeigt. Letzteres erwähnt auch Aston.

1) Über Neutronen vgl. St. Meyer, Wiener Anzeiger 1929, S. 101.

2) Vgl. die Arbeit über „Magnetismus und Kernbau" von D. Enskog, Zeitschr. f. Phys. 52. 203, 1928.

Digitized by Google

Elektronen im Mittel ein negativer Anteil von der Größe — 0,0031 (Einheit = Masse eines Wasserstoffatoms). Es werden Erklärungen für diesen Befund vorgeschlagen. Die Anteile der Protonen sind etwa von der Größe 0,010 und scheinen mit zunehmendem Atomgewicht etwas abzunehmen.

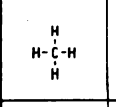
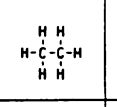
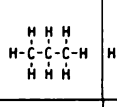
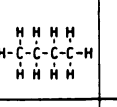
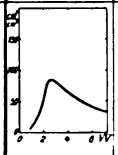
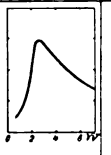
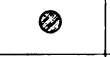
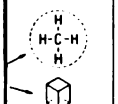
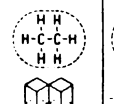
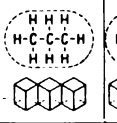
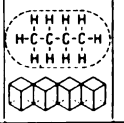
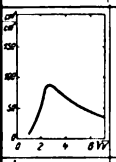
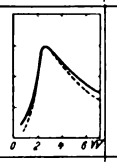
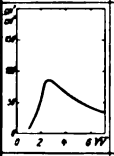
Dresden, im September 1929.

E. Brüche (Berlin), Über die Wirkungsquerschnittskurven der Kohlenwasserstoffketten. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Es zeigt sich mit fortschreitender Erweiterung des experimentellen Materials immer deutlicher, daß der Wirkungsquerschnitt mit dem Aufbau der sondierten Molekel in engem Zusammenhange steht. Die für verschiedene Geschwindigkeiten der sondierenden Elektronen erhaltenen WQ-Werte schließen sich zu charakteristischen Kurven zusammen und spiegeln Verschiedenartigkeiten und Gleichartigkeiten im Bau der verglichenen Molekeln in ihrer Kurvenform und Kurvenhöhe wieder. Sie eignen sich dazu, bestimmte Fragen atomchemischer Natur zu beantworten bzw. allgemeine Schlüsse über den Aufbau von Molekeln zu ziehen.

Bei dem augenblicklichen Stand der Kenntnis schien es mir besonders aussichtsreich zu sein, die Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe zu untersuchen. Diese Reihe relativ einfacher und bekannter Verbindungen beginnt — man vgl. dazu Rubrik 1 der Tafel — mit dem edelgasähnlichen Methan. Dann kommt als nächstes Glied Aethan H_3C-CH_3, das der Chemiker sich dadurch entstanden denkt, daß sich an Stelle des einen H-Atoms des CH_4 das Gebilde $-CH_3$ angelagert hat. Es folgt Propan $H_3C-CH_2-CH_3$, dessen Strukturformel man wiederum durch Auswechseln eines H-Atoms des Aethan gegen ein neues $-CH_3$ erhält. So entsteht und verlängert sich die Kohlenwasserstoffkette, die sich in der normalen Reihe über Butan, Pentan, Hexan usw. fortsetzt. Die Molekeln werden durch die fortschreitende Anlagerung der CH_3-Komplexe immer schwerer und größer, behalten dabei aber ihre Verwandtschaft, da sich jedes Glied aus dem vorhergehenden in einfacher Weise entwickelt. Diese Entwicklung bedingt einen Gang in den physikalischen Eigenschaften, wie es Rubrik 2 der Tafel für einige Fälle angibt.

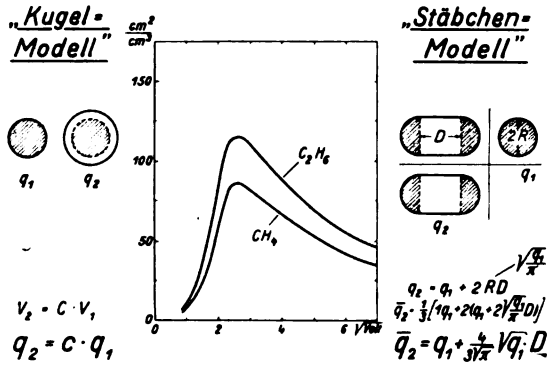
Die uns interessierende Frage ist nun die: Läßt die direkte Sondierung der Molekelfelder durch Elektronen die Entwicklung der Kohlenwasserstoff-Ketten ebenfalls in so deutlicher Weise erkennen, wie es die sonstigen physikalischen Eigenschaften zeigen und wie es den Modellvorstellungen des Chemikers entspricht? Die experimentellen Resultate bejahen diese Frage aufs stärkste. Gemessen wurden mit einer magnetischen Ramsauer-Apparatur die WQ-Kurven der ersten vier Glieder: Methan, Aethan, Propan und Butan. Die erhaltenen Kurven sind in die Rubrik 3 unserer Tafel eingereiht. Sie zeigen durchgehend gleichen Charakter mit einem sehr ausgeprägten Maximum bei gleicher

	CH_4 Methan	C_2H_6 Äthan	C_3H_8 Propan	C_4H_{10} Butan	C_5H_{12} Pentan
Struktur-formel					
2. Eigenschaften: Molekulargew.	16	30	44	58	
Siedepunkt	− 164°C	− 88	− 44	− 0	
Schmelzpunkt	− 184°C	− 172	− 190	− 135	
Krit. Druck	48 at	48	45	37	
Krit. Temp.	− 83°C	33	97	151	
v.d. Waals a	0,004	0,011	0,017	0,023	
v.d. Waals b	0,019	0,028	0,038	0,055	
3. Experimentelle Wirkungs-Querschnitts-Kurven					
„Kugelmodell" 4.					
„Stäbchenmodell" Strukturformel Langmuir-Würfel					
5. „Kugelmodell" und Experiment					
6. „Stäbchenmodell" und Experiment					
7. C-Kern-Abstand		1x2,2 ÅE	2x2,3 ÅE	3x2,3 ÅE	

Digitized by Google

Geschwindigkeit. Die Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften findet also ihr Gegenstück in der Ähnlichkeit der WQ-Kurven, der Gang der physikalischen Eigenschaften sein Gegenstück im Gange der Kurvenhöhe.

Die Verwandtschaft der vier gemessenen Kurven ist so weitgehend, und der Gang in ihrer Reihe so einfach und gleichmäßig, daß es naheliegt, sie in Zusammenhang mit den einfachen Modellvorstellungen, die den Strukturformeln



des Chemikers zugrunde liegen, zu diskutieren. Das kann nur in sehr primitiver Form geschehen, denn trotz merklicher Fortschritte der Theorie ist es auch jetzt noch nicht möglich, eine exakte theoretische Diskussion unserer Kurvenschar vorzunehmen. Aus diesem Grunde beschränken wir uns auf die einfachsten Überlegungen, wozu wir folgende zwei Annahmen machen:

1. Die Molekeln der untersuchten Kohlenwasserstoffe sollen angenähert als stäbchen- oder kettenförmig anzusehen sein entsprechend den Strukturformeln bzw. den Langmuirschen Würfelmodellen.

2. Der WQ einer derartigen Stäbchenmolekel soll, wenn die Molekel den Elektronen ihre Stirnseite zukehrt, bei allen Geschwindigkeiten der Elektronen gerade so groß sein wie der WQ der Methanmolekel bei der betreffenden Geschwindigkeit.

Während die erste Annahme abgesehen von den vernachlässigten Feinheiten der gewinkelten Lage der C-Kerne wohl als richtig angesehen werden kann, ist die zweite Annahme nur eine rohe Arbeitshypothese. Der wirkliche Vorgang wird ganz abgesehen von den Verhältnissen bei kleinsten Geschwindigkeiten auch bei mittleren Geschwindigkeiten kaum dieses Bild rechtfertigen. Unsere Arbeitshypothese hat allein dann eine gewisse Berechtigung, wenn sie zu brauchbaren Resultaten führt.

Unsere nächste Aufgabe ist nun die: Lassen sich mit Hilfe der obigen Annahmen die Kurven der höheren Kohlenwasserstoffe aus der Methankurve entwickeln?

Betrachten wir zur Diskussion zunächst allein die WQ-Kurven der beiden ersten Kohlenwasserstoffe in ihrer Geschwindigkeitsabhängigkeit. Unter Annahme des „Stäbchenmodells" — man vgl. Fig. 1 — ist dann die gesamte Erhöhung der WQ-Kurve beim Übergang von Methan zu Aethan allein durch eine Verlängerung der Molekel um die Entfernung D zu deuten. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Stellungen des Stäbchens quer und in Richtung des Elektronenstrahls erhalten wir nach der angegebenen Rechnung, daß der WQ des Aethans q_2 aus dem WQ des Methans q_1 bei jeder gewählten Geschwindigkeit durch Addition eines der Wurzel aus dem Methanquerschnitt proportionalen Ausdrucks erhalten wird. Dabei ist, das muß ganz besonders betont werden, sowohl die Länge als auch die Dicke unseres Stäbchens mit der Geschwindigkeit veränderlich, dagegen die Größe D als Abstand der C-Kerne eine von der Geschwindigkeit unabhängige Konstante der Molekel. — Man wird vielleicht daran denken, daß der einfachste möglichste Ansatz einer durch Einlagerung von C- und H-Kernen geweiteten Kugel zu fast gleichen Formeln und eventuell sogar besserer Übereinstimmung mit dem Experiment führen könnte. Wir betrachten deshalb auch diesen Ansatz, nach dem — vgl. wieder Fig. 1 — zwischen dem WQ des Aethans q_2 und dem WQ des Methans q_1 einfache Proportionalität bestehen müßte. Die beiden notwendigen Bedingungen für die Richtigkeit der beiden Ansätze sind demnach durchaus andere.

Zur Prüfung unserer Ansätze kehren wir zur Tafel 1 zurück. Hier sind zunächst für das „Kugelmodell" in Rubrik 4 die unter Angleichung an das Maximum die aus der Methankurve errechneten und gemessenen Kurven dargestellt, die deutlich erhebliche Abweichungen zeigen und für das Wachsen des Radius von Methan zu Aethan und weiter zu Propan und Butan keine einfache Gesetzmäßigkeit erkennen lassen. Dann sind für das „Stäbchenmodell" in Rubrik 5 die entsprechenden Auftragungen vorgenommen, die abgesehen von dem Gebiet kleinster Geschwindigkeiten, in dem unsere rohe Betrachtung sicherlich keine Berechtigung mehr hat, zu überraschend guter Übereinstimmung führen.

Es läßt sich aus diesem Vergleich dreierlei dafür anführen, das darauf hindeutet, daß wir es trotz des undurchsichtigen Ansatzes mit mehr als rein zufälliger Übereinstimmung zu tun haben. Es sind das:

1. Der Vergleich jeder einzelnen WQ-Kurve mit dem Ansatz. Die Größe D, die den Abstand der C-Kerne bedeutet, ergibt sich bei jeder der

Digitized by Google

drei diskutierten WQ-Kurven praktisch unabhängig von der Geschwindigkeit der Sondenelektronen.

2. Der Vergleich der WQ-Kurven untereinander. Der C-Kern-Abstand D folgt aus den verschiedenen WQ-Kurven praktisch zum gleichen Zahlenwert von 2,3 Å.-E.

3. Der Vergleich der WQ-Kurven mit sonstiger Kenntnis. Der C-Kernabstand von 2,3 Å.-E., der mit Hilfe des rohen Ansatzes errechnet wurde, steht mit sonstiger Kenntnis in zufriedenstellender Übereinstimmung.

Diskussion.

Herr Karl Lichtenecker (Prag): Ich möchte darauf hinweisen, daß O. Wiener und seine Schüler auf einem ganz anderen Wege zu ähnlichen Ergebnissen gelangt sind, was die gestreckte Form organischer Verbindungsreihen anlangt; nämlich bei der Bestimmung der Dielektrizitäts-Konstanten von (dipolfreien) Mischkörpern aus dem Gange der Wienerschen Formzahl, die für Kugeln den Wert $u = 2$ annimmt.

M. Wolfke und J. Rolinski (Warschau), Über die positive Emission des Palladiums.

Wir haben die positive Emission des chemisch-reinen Palladiums im Vakuum untersucht. Die dazu verwendeten Palladiumdrähte und Streifen von Palladiumblech wurden von der Firma Merck in Qualität „zur Analyse" bezogen.

In allen Fällen zeigte das Palladium anfangs eine starke sogenannte „frische" Emission, die erst nach mehreren Stunden andauernden Glühens bei Temperaturen bis zu 1200° C vollständig verschwand. Wir konnten die Natur der emittierten Ionen durch orientierende Versuche mittels Ablenkung im Magnetfeld schätzen. Bei der frischen Emission zeigten sich, wie gewöhnlich, nur Ionen von elektrischem Atomgewicht zwischen 20—40, wahrscheinlich Alkaliionen.

Nach Beseitigung der frischen Emission versuchten wir das Palladium auf verschiedene Weise zu aktivieren. Es gelang uns auch tatsächlich durch Glühen im Wasserstoff, oder Luft, bei Anwesenheit von Feuchtigkeit, und vor allem durch Überziehen des Palladiums mit einer unsichtbar dünnen Schicht einiger organischer Substanzen, wie z. B. Paraffin, die Emissionsfähigkeit wieder herzustellen. Die durch solche Aktivierung erzielte positive Emission war dem Charakter nach mit der ursprünglichen frischen Emission des Palladiums identisch.

Wir versuchten auch das Palladium mit elektrolytischem Wasserstoff zu aktivieren. Zu diesem Zweck wurde das Palladium als Kathode in einer sehr verdünnten wäßrigen Schwefelsäurelösung mit Stromstärken von etwa 0,1 Amp. einige Minuten lang behandelt. Danach zeigte das Palladium stets eine starke, mit der Zeit rasch abklingende positive Emission von sehr leichten Ionen, die unseren provisorischen Messungen entsprechend Protonen waren. Diese Emission hat einen explosiven Charakter: bereits ohne elektrisches Feld treten bei schwacher Temperaturerhöhung starke positive Ladungen auf; bei Zimmertemperatur genügt das Anlegen eines Feldes von etwa 100 Volt/cm um ebenfalls eine starke positive Emission hervorzurufen, die jedoch schon nach einigen Minuten verschwindet.

Außer Palladiumdraht und Blechstreifen haben wir die positive Emission von reinen Palladiumröhrchen und den sogenannten „Osmoröhrchen" untersucht. Die benutzten Röhrchen wurden uns von der Firma Heraeus, Hanau, in Dimensionen etwa 1,3 mm Durchmesser und etwa 0,18 mm Wandstärke, geliefert.

Die Versuchsanordnung ersieht man aus der Fig. 1. Das zu untersuchende Röhrchen Pd ist

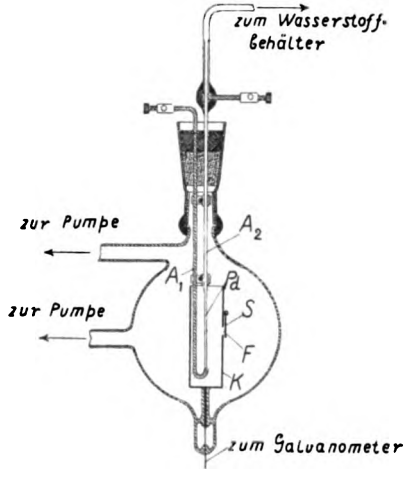


Fig. 1.

an einem Ende geschlossen und an den starken gebogenen Kupferdraht A_1 angeschweißt; am anderen Ende ist das Röhrchen offen an das Kupferröhrchen A_2 angelötet. Die beiden Klemmen dienen als Zuführungen für den Heizstrom. Das Osmo- bzw. Palladiumröhrchen Pd befindet sich in der Achse der zylindrischen Messingelektrode K, welche mit einem hochempfindlichen Galvanometer verbunden ist. Die Temperatur des glühenden Röhrchens wurde mittels eines Holborn-Kurlbaumschen Pyrometers optisch gemessen; zum Anvisieren diente die mit einem

Digitized by Google

magnetischen Verschluß S versehene Öffnung F. Alle übrigen Einzelheiten ersieht man ohne weiteres aus der Zeichnung. Die Grenze der Empfindlichkeit unserer Meßanordnung entspricht einer positiven Emission von $2 \cdot 10^{-12}$ Amp/cm² der emittierenden Oberfläche.

Bei jedem neu eingesetzten Röhrchen wurde vor allem die frische Emission im Hochvakuum bei etwa 10^{-4} mm Hg Druck geprüft, wobei das gleiche Vakuum auch im Innern des Röhrchens herrschte. Als Beispiel geben wir in der Fig. 2 die Abklingungskurve der frischen Emission eines Reinpalladiumröhrchens bei 1100° C

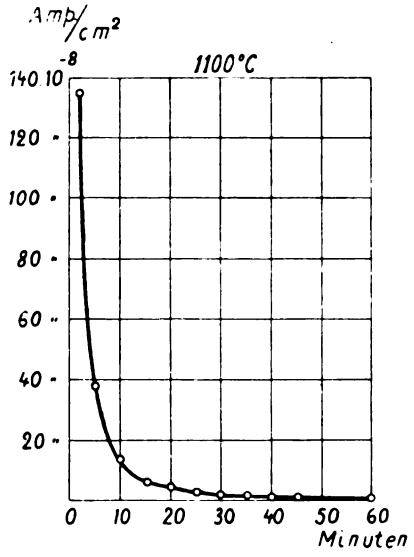


Fig. 2.

in der ersten Stunde des Glühens. Der Strom war bei etwa 100 Volt/cm gesättigt. Um diese frische Emission vollständig zu beseitigen mußten die Röhrchen bis zu 1200° C während etwa 30 Stunden geglüht werden.

Nach Verschwinden der frischen Emission untersuchten wir den Einfluß des durch die Wand des Röhrchens in das Vakuum diffundierenden Wasserstoffs, indem wir in das Innere des Röhrchens chemisch reinen und sorgfältig getrockneten Wasserstoff unter verschiedenen Drucken von etwa 1 mm bis 800 mm Hg einführten. Das Röhrchen selbst war dabei auf Temperaturen von 700° C bis 1200° C erhitzt. Der Diffusionsvorgang wurde durch kathetometrische Druckmessungen im Wasserstoffbehälter kontrolliert.

Alle unsere diesbezüglichen Versuche haben ergeben, daß sowohl Reinpalladiumröhrchen, als auch Osmoröhrchen nach sorgfältiger Beseitigung der frischen Emission beim Diffundieren des Wasserstoffs keine positive Emission zeigen.

Im Gegensatz hierzu beobachtete Richardson[1]) bei Diffusion von Wasserstoff durch Platinröhrchen eine deutliche Zusatzemission. Das Platin war jedoch bei seinen Versuchen nicht genügend ausgeglüht und besaß noch eine starke frische Emission, worauf Richardson selbst in seiner Publikation aufmerksam macht. Wir glauben daher, daß auch bei Platin nach vollständiger Beseitigung der frischen Emission keine positive Emission bei Hindurchdiffundieren des Wasserstoffs entstehen würde. Die von Richardson beobachtete zusätzliche Emission ist, unserer Meinung nach, durch chemische Wirkungen des diffundierenden Wasserstoffs auf die Verunreinigungen, die die frische Emission bewirken, verursacht.

1) Vgl. Hdb. d. Radiologie v. Marx, Bd. IV, 3. S. 211.

A. Eucken (Breslau), Chemische Konstanten und Dampfdruckkonstanten.

1. Eine Zeitlang schien es, als ob das Problem der absoluten Berechnung chemischer Gasgleichgewichte am besten angreifbar sei durch den Nernstschen Wärmesatz, also durch eine thermodynamische Überlegung, welche über den festen Aggregatzustand in der Nähe des absoluten Nullpunktes führt. Wenn auch keineswegs geleugnet werden soll, daß dieser Weg auch heute noch von größter prinzipieller Bedeutung ist, so ist seine Gangbarkeit doch an eine bestimmte Voraussetzung gebunden, die Annahme nämlich, daß die elementaren Bausteine des festen Körpers bei sehr tiefen, aber experimentell noch erreichbaren Temperaturen statistisch vollkommen eindeutig angeordnet sind. Diese Voraussetzung ist nun zweifellos keineswegs immer erfüllt; das nächstliegende Beispiel hierfür bietet bekanntlich ein amorpher Körper, d. h. eine unterkühlte Flüssigkeit. Aber auch bei kristallisierten Stoffen treten zweifellos statistisch mehrdeutige Anordnungen auf. Mit voller Sicherheit ist dies bereits beim gewöhnlichen Wasserstoff nachgewiesen, der normalerweise, d. h. bei einigermaßen rascher Abkühlung, bis zum absoluten Nullpunkt hinab (auch im festen und flüssigen Zustand) aus einer Mischung zweier Modifikationen besteht. Mit der Möglichkeit, daß auch bei anderen Stoffen etwas Ähnliches eintritt, muß daher unbedingt gerechnet werden. Nun sind freilich, worauf von verschiedenen Autoren entscheidender Wert gelegt wird, in unmittelbarer Nähe des absoluten Nullpunktes statistisch mehrdeutige Zustände labil (Schottky bezeichnet sie als „eingefrorene Phasen"), doch muß demgegenüber hervorgehoben

Digitized by Google

werden, daß von vornherein nicht ohne weiteres häufig eine Aussage möglich ist, ob man bei tiefen Temperaturen einen wirklich stabilen Zustand mit einer statistisch eindeutigen Anordnung (im folgenden kurz als „Nernstscher Zustand" bezeichnet) oder eine labile „eingefrorene Phase" (mehrdeutige Anordnung) vor sich hat. Auf alle Fälle existiert kein rein thermodynamisches Kriterium für die Unterscheidung, z. B. ist sowohl monokliner, wie amorpher (flüssiger unterkühlter) Schwefel bei tiefer Temperatur (gegenüber der rhombischen Modifikation) labil; ersterer befindet sich wahrscheinlich im Nernstschen Zustand, letzterer sicherlich nicht. Ein besonders treffendes Beispiel bietet wiederum der Wasserstoff. Es hatte sich nämlich ergeben[1]) daß dieser Stoff offenbar die Schuld an besonders auffallenden systematischen Abweichungen vom Nernstschen Wärmesatz trägt, die (bei der üblichen Berechnungsart) bei einer Reihe gut untersuchter Gasgleichgewichte hervortraten, doch war es erst durch das Bekanntwerden des Vorhandenseins zweier H_2-Modifikationen und ihres Mischungsverhältnisses möglich, die hierdurch bedingte Abweichung vom Nernstschen Zustand zu verstehen und durch eine statistische Berechnung des entsprechenden Entropieanteils (Nullpunktsentropie) rechnerisch zu erfassen[2]). Zwar dürfen auf diese Weise die Verhältnisse beim Wasserstoff nicht als vollkommen geklärt gelten, doch waren auch bei anderen Stoffen auf Grund der erhaltenen Ergebnisse Abweichungen vom Nernstschen Zustand (endliche Werte der Nullpunktsentropie) wahrscheinlich; freilich ließ sich bisher noch nicht sicher angeben, um welche Stoffe es sich hierbei handelte. Ein Versuch, diese Lücke auszufüllen, bildet den Inhalt dieser Untersuchung.

2. Die anzuwendende Methode beruht auf folgender Überlegung:

Den Ausgangspunkt bildet die für die Gleichgewichtskonstante K_p gültige Gleichung:

$$R \log K_p = -\frac{q_0'}{T} + {}^*\Sigma c_{p_0} \log T + {}^*\Sigma \Phi_s + J_K \qquad (1)$$

in welcher q_0' die Wärmetönung der Reaktion beim absoluten Nullpunkt, c_{p_0} den von der Temperatur unabhängigen Anteil der Molwärmen der beteiligten Gase bedeutet, während Φ_s eine Abkürzung des die sog. Schwingungswärmen c_s enthaltenen Doppelintegrals $\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T c_s \, dT$ darstellt (die Bezeichnung ${}^*\Sigma$ soll andeuten, daß die Einzelgrößen für die Komponenten auf der linken Seite der Reaktionsgleichung mit positivem, die auf der rechten Seite mit negativem Vorzeichen einzusetzen sind). Die Konstante I_K, auf die es an erster Stelle ankommt, setzt sich nun ebenso wie die beiden vorangehenden Glieder der Gl. (1) aus Größen j_k zusammen:

$$J_K = {}^*\Sigma j_k, \qquad (2)$$

die nur von den einzelnen Komponenten im gasförmigen Zustand abhängen und als „wahre chemische Konstanten" bezeichnet werden mögen. Nach dem Nernstschen Wärmesatz dagegen hat man zu setzen:

$$J_K = {}^*\Sigma j_p, \qquad (2a)$$

in welcher j_p, die Dampfdruckkonstante, (thermodynamisch betrachtet) die Integrationskonstante der Dampfdruckformel:

$$R \log p = -\frac{l_0}{T} + c_{p_0} \log T + \Phi_s - \Phi_{\text{Kond.}} + j_p \qquad (3)$$

darstellt (l_0 Verdampfungswärme bei $T = 0$). j_p hängt nun nicht allein vom gasförmigen Zustand ab, sondern auch vom Kondensat, falls dieses sich nicht im Nernstschen Zustand befindet. Es kommt somit darauf an, j_k und j_p für die einzelnen Stoffe zu ermitteln und miteinander zu vergleichen. Findet man $j_k = j_p$, so hat man anzunehmen, daß sich der betr. Stoff bei tiefer Temperatur im Nernstschen Zustand befindet, tritt eine die Versuchsfehler übersteigende Abweichung auf, so hat man offenbar eine eingefrorene Phase vor sich.

Während j_p unmittelbar empirisch, durch eine numerische Auswertung der Gl. (3) gewonnen werden kann, gelangt man zu j_k zunächst nur durch eine statistische Berechnung, doch vermag man die Ergebnisse derselben durch einen Vergleich der gleichfalls empirisch zu ermittelnden Konstanten J_K mit dem aus Gl. (2) zu erhaltenden J_K-Werte sicherzustellen.

3. Ein Versuch einer statistischen Berechnung chemischer Gasgleichgewichte, die unmittelbar zur Kenntnis von j_k führt, ist wohl zuerst von O. Stern[1]), später von Ehrenfest und Trkal[2]) unternommen worden. Die von Stern für die Größen j_k gewonnenen Ausdrücke sind nach Ehrenfest und Trkal bei sämtlichen Molekeln, die gleichartige Atome enthalten, noch um ein Glied bzw. einen Faktor zu erweitern, welcher die sog. Symmetriezahl (s) enthält, da durch die Gleichheit verschiedener Atome Vertauschungsmöglichkeiten geschaffen werden, die eine Verminderung der statistisch wesentlichen

1) Eucken und Fried, Zeitschr. f. Phys. **29**, 36, 1924.
2) Fowler, Proc. Roy. Soc. **118**, 52, 1928.

1) Ann. d. Phys. **44**, 497, 1914.
2) Proc. Amsterdam **23**, 162, 1920; Ann. d. Phys. **65**, 609, 1921.

Digitized by Google

Realisierungsmöglichkeiten des betreffenden Makrozustandes zur Folge haben[1]). Weiterhin wies W. Schottky[2]) darauf hin, daß außerdem noch das sog. Quantengewicht g zu berücksichtigen ist; dasselbe wirkt in entgegengesetztem Sinne, wie die Symmetriezahl, da durch sie die Realisierungsmöglichkeiten des Makrozustandes erhöht werden. Das Quantengewicht g ist unmittelbar der Zahl der Einstellungsmöglichkeiten des Atoms in schwachen Magnetfeldern gleichzusetzen und ist daher aus der inneren Quantenzahl j zufolge der bekannten Formel $g = 2j + 1$ berechenbar. Insgesamt hat man nach den genannten Autoren für die chemische Konstante folgende Formeln zu verwenden:

Einatomige Molekeln:

$$j_k = \log\left[\left(\frac{2\pi}{N_L}\right)^{3/2} \frac{k^{5/2}}{h^3}\right] + \frac{3}{2}\log M + \log g. \quad (4)$$

Zweiatomige Molekeln und quasizweiatomige (völlig gestreckte) Molekeln:

$$j_k = \log\left[\left(\frac{2\pi}{N_L}\right)^{3/2} \frac{k^{5/2}}{h^3}\right] + \frac{3}{2}\log M + \log\frac{8\pi^2 \cdot I \cdot k}{h^2} + \log\frac{g}{s}. \quad (5)$$

Mehratomige Molekeln:

$$j_k = \log\left[\left(\frac{2\pi}{N_L}\right)^{3/2} \frac{k^{5/2}}{h^3}\right] + \frac{3}{2}\log M + \frac{3}{2}\log\frac{8\pi^2 \cdot k \cdot \bar{I}}{h^2} + \log\frac{g}{s}, \quad (6)$$

wobei k die Boltzmannsche Konstante, N_L die Loschmidtsche Zahl, h das Plancksche Wirkungsquantum, M das Molgewicht, I bzw. $\bar{I}$ das (mittlere) molekulare Trägheitsmoment bedeuten ($\bar{I} = \sqrt[3]{I_1 \cdot I_2 \cdot I_3}$).

Einsetzen der numerischen Werte für die universellen Konstanten führt dann zu den praktisch verwendbaren Ausdrücken:

Einatomige Molekeln:

$$j_k = -1{,}587 + 1{,}5\log M + \log g. \quad (4a)$$

Zweiatomige und quasizweiatomige Molekeln:

$$j_k = 36{,}815 + 1{,}5\log M + \log I + \log\frac{g}{s}. \quad (5a)$$

Mehratomige Molekeln:

$$j_k = 56{,}265 + 1{,}5\log M + \frac{3}{2}\log\bar{I} + \log\frac{g}{s}, \quad (6a)$$

falls man die in K_p auftretenden Gleichgewichtspartialdrucke in Atmosphären angibt.

1) Daß die Ergebnisse Ehrenfests und Trkals durch die neuere Quantenstatistik nicht wesentlich geändert werden, zeigten zuerst für einen Spezialfall (J_2) Gibson und Heitler (Zeitschr. f. Phys. **49**, 465, 1928) sowie kürzlich allgemein H. Ludloff (Zeitschr. f. Phys. **57**, 227, 1929).

2) Physik. Zeitschr. **22**, 1, 1921; **23**, 9, 448, 1922.

Durch Überlegungen, bei denen die neueren quantenmechanischen Erkenntnisse Anwendung fanden, gelangten kürzlich G. E. Gibson und W. Heitler[1]) zu prinzipiell den gleichen Formeln. Freilich sind dieselben streng genommen noch um ein Glied $\log z$ pro Atom zu vermehren, durch welches die Zahl z der verschiedenen Werte des Kerndralls des einzelnen Atoms berücksichtigt wird. Beschränkt man sich indessen auf homogene Gasgleichgewichte, so hebt sich dasselbe stets wieder fort, da ja die Zahl der gleichartigen Atome auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung in allen Fällen die gleiche ist. Die Frage ob diese Vereinfachung auch bei heterogenen Gleichgewichten eintritt, wird weiter unten diskutiert werden. Da bei den folgenden Betrachtungen zunächst nur homogene Gasgleichgewichte ins Auge gefaßt werden sollen, kann das Glied z vorläufig bei Seite gelassen werden.

4. Die außerordentlichen Fortschritte, welche die Bandenspektroskopie während der letzten Jahre erzielte, ermöglichen nun bei den meisten Gasen eine Aussage über das Quantengewicht g sowie eine Berechnung des Trägheitsmomentes I und damit auch eine solche der chemischen Konstanten j_k. Das Ergebnis einer derartigen Berechnung für diejenigen Gase, die an gut untersuchten Gleichgewichten beteiligt sind, enthält Tabelle I[2]).

Freilich beruhen die benutzten I-Werte nicht durchweg auf spektroskopischen Messungen. Diesbezügliche Angaben fehlen zunächst beim Cl_2 und Br_2. Die Lücke kann indessen ausgefüllt werden, wenn man die von Mecke angegebene Formel $\nu^2 \cdot r^5 = \text{const.}$ (ν intramolekulare Frequenz der Atome; r Kernabstand der Atome) auf die Reihe der Halogene anwendet, von denen das Trägheitsmoment beim F_2 und J_2 bekannt ist[3]). Zur Berechnung des Trägheitsmomentes des CO_2 und N_2O liegen von spektroskopischen Daten nur Messungen des Abstandes ultraroter Doppelbanden vor, die aber bekanntlich ziemlich un-

1) l. c.

2) Zwar hatten bereits andere Autoren verschiedenfach eine numerische Auswertung der Formeln (4) und (6) in einer Reihe von Fällen durchgeführt, doch waren die bisherigen Berechnungen weniger vollständig und z. T. nicht ganz fehlerfrei (z. B. bei R. Mecke, Fortschritte der Chemie usw. **20**, Heft 3. 1929). Vor allem wurde in der Regel zwischen j_p und j_k nicht scharf genug unterschieden. Vgl. hierzu auch Fußnote 2, S. 824 l.

3) Anmerkung bei der Korrektur: Dr. H. Ludloff macht mich freundlichst darauf aufmerksam, daß bei Anwendung der Gl. (5) auf Cl_2 und Br_2 vermutlich noch das Vorhandensein verschiedener Isotopen zu berücksichtigen sei. (Näheres in einer demnächst erscheinenden Arbeit Dr. Ludloffs.) Wie es indessen scheint, werden hierdurch die weiter unten mitgeteilten Ergebnisse und Schlußfolgerungen, namentlich beim Cl_2, nicht wesentlich geändert.

Digitized by Google

Tabelle I.

Chemische Konstanten j_k.

Substanz	g	s	$I \cdot 10^{40}$	j_k	Literatur betr. I
H_2 b. hoh. Temp.	1	2	0.463	— 3,363	Rasetti, Phys. Rev. **34**, 370, 1929.
H_2 b. tief. „	1	—	—	— 0,772	Rasetti, Phys. Rev. **34**, 370, 1929.
N_2	1	2	13,8	— 0,175	Rasetti, l. c.
O_2	3	2	19,15	+ 0,531	Rasetti, l. c.
Cl_2	1	2	93 / 109	+ 1,258 / + 1,327 (ca. 1,30)	s. Text
Br_2	1	2	329	+ 2,338	s. Text
J_2	1	2	742,6	+ 2,992	Loomis, Phys. Rev. **29**, 112, 1927.
HCl	1	1	2,656	— 0,419	Czerny, Zeitschr. f. Phys. **44**, 235, 1927.
HBr	1	1	3,314	+ 0,197	Czerny, Zeitschr. f. Phys. **44**, 235, 1927.
HJ	1	1	4,309	+ 0,609	Czerny, Zeitschr. f. Phys. **44**, 235, 1927.
CO	1	1	14,9	+ 0,159	Barker, Astrophys. Journ. **55**, 391 1922.
NO	2	1	16,55	+ 0,551	
CO_2	1	2	63,5	+ 0,782	Keesom u. de Smedt, Versl. Amsterd. **33**, Nr. 4, 1924; Mark u. Pohland, Zeitschr. Krist. **61**, 293, 1925; H. Krüner, Zeitschr. Krist. **63**, 274, 1926.
N_2O	1	2	52.0	+ 0,695	Keesom u. de Smedt, Versl. Amsterd. **33**, Nr. 4, 1924.
H_2O	1	2	1,525	— 1,878	H. Witt, Zeitschr. f. Phys. **28**, 249, 1924.
NH_3	1	3	2,98	— 1,654	R. M. Bagder und R. Mecke, Zeitschr. f. phys. Chem., Abt. B, **5**, 333, 1929.
CH_4	1	12	5,66	— 1,878	J. P. Cooley, Astrophys. Journ. **62**, 73, 1925.
H	2	—	—	— 1,287	
Cl	4	—	—	+ 1,320	
Br	4	—	—	+ 1,868	

scharfe Ergebnisse liefern. Doch ist in diesen Fällen der Abstand r der Atome auf Grund röntgenographischer Kristallgitterbestimmungen angebbar. Am unsichersten ist vielleicht das Trägheitsmoment beim H_2O. Die Schwierigkeit liegt in diesem Falle darin, daß eine exakte Auswertung der vorliegenden ultraroten Spektralbeobachtungen die allgemeine Lösung des Problems der Quantelung eines asymmetrischen Kreisels zur Voraussetzung hat, die indessen bisher noch nicht durchgeführt ist. Zur Berechnung der in der Tabelle angegebenen Zahl dienten die von Mecke[1]) benutzten, jedenfalls aber nur als provisorisch anzusehenden einfachen Ansätze, doch mußten die dortigen numerischen Werte Meckes für die Trägheitsmomente auf Grund der Beobachtungen Witts im langwelligen ultraroten Gebiet (Rotationsspektrum) noch ein wenig abgeändert werden. Etwas unsicher sind auch die Aussagen über das mittlere Trägheitsmoment des Methans, dessen ultrarotes Spektrum drei verschiedene Werte der einzelnen Trägheitsmomente anzuzeigen scheint. Da eine derartige Vielheit aber mit der neuerdings wieder sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnenden tetraedrischen Anordnung der H-Atome kaum vereinbar ist, wurde angenommen, daß tatsächlich sämtliche Trägheitsmomente einander gleich und derjenige Wert für dasselbe ($5{,}66 \cdot 10^{-40}$) zutreffend sei, der sich durch eine besonders deutlich ausgeprägte Feinstruktur der stärksten Bande geltend macht. Übrigens spricht zugunsten dieses Wertes auch der Umstand, daß er einen Abstand der H-Atome vom C-Atom liefert, der sehr nahe mit dem spektroskopisch recht sicher ermittelten Abstand der Atome in dem Radikal CH zusammenfällt.

Schließlich sei noch zu Tabelle I bemerkt, daß die chemische Konstante j_k des (gewöhnlichen) Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen, wo derselbe sich im quasi-einatomigen Zustand befindet $\left(c_v = \frac{3}{2} R\right)$ nicht ohne weiteres nach Gl. (3) bzw. (3a) zu berechnen ist, sondern daß infolge des Vorhandenseins zweier im Verhältnis 3 : 1 stehenden Modifikationen zu der Gleichung noch ein Glied im Betrage $+ \frac{3}{4} \log 3 = + 0{,}358$ hinzutritt, welches seinen Ursprung in dem Auftreten einer Mischungsentropie besitzt[1]).

1) l. c.

1) Vgl. hierzu W. Schottky, Thermodynamik, Berlin 1929, S. 249 und 271.

Digitized by Google

Tabelle II.

Integrationskonstanten J_K der Reaktionsisochore homogener Gasgleichgewichte.

Reaktion	J_K (empirisch)		$J_K = {}^*\Sigma j_k$	${}^*\Sigma(j_k H_2 + j_p)$
	von	bis		
a) $3H_2 + N_2 = 2NH_3$	— 6,94	— 7,14	— 6,96	— 7,24
b) $2H_2 + O_2 = 2H_2O$	— 2,35	— 2,55	— 2,44	— 2,32
c) $H_2 + Cl_2 = 2HCl$	— 0,92	— 1,32	— 1,23	— 0,99
d) $H_2 + Br_2 = 2HBr$	— 0,8	— 1,7	— 1,42	— 1,28
e) $H_2 + J_2 = 2HJ$	— 1,38	— 1,62	— 1,59	— 2,09
f) $2NO = N_2 + O_2$	+ 0,65	+ 1,25	+ 0,75	+ 0,65
g) $2CO + O_2 = 2CO_2$	— 0,55	— 1,05	— 0,72	— 1,39
h) $H_2O + CO = H_2 + CO_2$ . .	+ 0,75	+ 0,90	+ 0,86	+ 0,46
i) $4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$.	— 0,06	— 0,34	+ 0,01	— 0,51
k) $3H_2 + CO = CH_4 + H_2O$ . .	— 5,95	— 6,55	— 6,19	— 6,25
l) $4H_2 + CO_2 = CH_4 + 2H_2O$.	— 6,75	— 7,25	— 7,04	— 6,71
m) $2H = H_2$	+ 0,75	+ 1,15[1])	+ 0,789	—
n) $2Cl = Cl_2$	+ 1,25	+ 1,55[2])	+ 1,34	+ 0,98
o) $2Br = Br_2$	+ 1,36	+ 1,46[3])	+ 1,39	+ 1,18

5. Mit den in der Tabelle I angegebenen chemischen Konstanten sind nun nach Gl. (2) die Integrationskonstanten J_K für eine Reihe von Reaktionen berechnet worden, bei denen diese Größe auf Grund direkter Gleichgewichtsmessungen mittels Gl. (1) (unter Verwendung experimentell bestimmter Daten für q_0', c_{p_0} und c_s) empirisch hinreichend sicher ermittelt werden konnte.

Man konstatiert in fast sämtlichen Fällen eine Übereinstimmung zwischen den empirisch ermittelten und nach (2) unter Verwendung der Ausdrücke (3) bis (5) berechneten Integrationskonstanten. Zu dem prinzipiell gleichen Ergebnis waren bereits Gibson und Heitler gelangt, doch handelte es sich bei diesen Autoren nur um einen einzelnen Fall (die J_2-Dissoziation in die Atome), während die Tabelle II die weitaus größere Anzahl der bisher genauer untersuchten Gasgleichgewichte enthält, soweit sie für eine Berechnung zur Zeit überhaupt in Frage kommen. Das Problem der absoluten Berechnung homogener Gasgleichgewichte darf hiermit wohl als definitiv gelöst angesehen werden.

6. Da hiernach die Formeln (4) bis (6) als empirisch hinreichend gesichert gelten können, steht nichts mehr im Wege, die von ihnen gelieferten j_k-Werte, wie oben ausgeführt, zu einem Vergleich mit den empirisch aus (3) erhaltenen i_p-Werten zu benutzen, um festzustellen, welche Stoffe bei tiefen Temperaturen Abweichungen vom Nernstschen Zustand zeigen.

Für eine Anzahl der in Tabelle I angeführten Stoffe wurden nun die j_p-Werte in der oben angedeuteten Weise neu ermittelt, da in den letzten Jahren die zur Berechnung erforderlichen Daten, insbesondere die spezifischen Wärmen der Kondensate bei tiefen Temperaturen, wesentlich vermehrt wurden und daher an Sicherheit gewonnen haben. Die Ergebnisse sind in der dritten Spalte der Tabelle III wiedergegeben[1]), während Spalte 2 die von Eucken, Karwat und Fried[2]) im Jahre 1924 veröffentlichten Werte enthält.

Die neuen j_p-Werte beim N_2, O_2, CO, HCl, NH_3 und CH_4 beruhen auf Messungen der spezifischen Wärme der Kondensate, die bis 10^0 abs. hinabreichen und von K. Clusius[3]) ausgeführt wurden. Trotzdem liegen bei den drei erstgenannten Gasen die neuen j_p-Werte noch innerhalb der 1924 angegebenen Fehlergrenze. Es zeigt sich somit, daß die damalige Kritik F. Simons[4]), der unsere Art der Extrapolation der spezifischen Wärmen für unrichtig oder wenigstens für äußerst unzuverlässig hielt, in diesen Fällen unzutreffend war. Beim HCl war der 1924 angegebene j_p-Wert durch einen Rechenfehler entstellt; der aus den damaligen Unterlagen richtig zu berechnende Wert ist in Klammern angegeben. Die damalige Extrapolation der spezifischen Wärme nach tiefen Temperaturen erwies sich jedenfalls auch hier als richtig. Da-

1) Nach K. Wohl, Zeitschr. f. Elektrochem. **30**, 49, 1924 (korrigiert auf die Wärmetönung $q_0' = 100$ kcal).

2) Nach K. Wohl und W. Kadow, Zeitschr. f. phys. Chem. **118**, 465, 1925. Der dort angegebene Wert (1,321) muß noch um etwa 0,1 Einheiten erhöht werden, da die Autoren einen etwas zu niedrigen Wert für die charakteristische Temperatur der atomaren Schwingung in der Cl_2-Molekel benutzten.

3) K_p nach Bodenstein und Cramer, Zeitschr. f. Elektrochem. **22**, 337, 1916.

1) Einzelheiten über die Berechnung werden an anderer Stelle mitgeteilt werden. Die von Kl. Clusius und W. Teske durchgeführte Neuermittlung des j_s-Wertes des Kohlenoxydes wird demnächst in der Zeitschr. f. phys. Chemie veröffentlicht werden.

2) Zeitschr. f. Phys. **29**, 1, 1924.

3) Zeitschr. f. phys. Chem. Abt. B. **3**, 41, 1929.

4) Zeitschr. f. Phys. **31**, 224, 1925.

Digitized by Google

Tabelle III.

j_p- und j_k-Werte.

Substanz	j_p 1924	j_p 1929	j_k
H_2 b. hoh. Temp.	— 3,685 ± 0,03		— 3,363
H_2 b. tief. „	— 1,09 ± 0,02		— 0,772
N_2	— 0,11 ± 0,05	— 0,159 ± 0,03	— 0,175
O_2	+ 0,540 ± 0,05	+ 0,546 ± 0,03 + 0,555[1])	+ 0,531
Cl_2	+ 1,51 ± 0,16	+ 1,664 ± 0,08	+ 1,30
Br_2	+ 2,546 ± 0,10	+ 2,59 ± 0,10[2])	+ 2,338
J_2	+ 3,124 ± 0,07	+ 3,078 ± 0,05	+ 2,992
HCl	— 0,335 ± 0,04 (— 0,263 ± 0,04)	— 0,355 + 0,05 — 0,450[3])	— 0,419
HBr	+ 0,53 ± 0,07	+ 0,238[4])	+ 0,197
HJ	+ 0,90 ± 0,15	+ 0,650[5])	+ 0,609
CO	— 0,05 ± 0,08	— 0,066 ± 0,05	+ 0,159
NO	+ 0,52 ± 0,06		+ 0,551
CO_2	+ 0,91 ± 0,06	+ 0,90 ± 0,04	+ 0,782
H_2O	— 1,935 ± 0,025		— 1,878
NH_3	— 1,415 ± 0,06	— 1,50 ± 0,04	— 1,654
CH_4	— 2,30 ± 0,08	— 1,971 ± 0,05	— 1,878

1) W. F. Giauque und H. L. Johnston, Journ. Am. Chem. Soc. **51**, 2300, 1929. Die Bemerkung dieser Autoren, daß die Übereinstimmung ihres kürzlich erhaltenen Ergebnisses mit dem von uns im Jahre 1924 erhaltenen nur auf einem Zufall beruhe, müssen wir als unzutreffend bezeichnen. Daß sich kleine zufällige Fehler in ihrer Gesamtwirkung häufig weitgehend kompensieren, entspricht durchaus den allgemeinen Fehlergesetzen. In einzelnen Fällen ist diese Kompensation sogar durchaus natürlich, z. B. findet man bei Anwesenheit kleiner Verunreinigungen in der Regel eine etwas zu hohe spez. Wärme unterhalb eines Umwandlungspunktes, dafür aber einen kleineren Wert der Umwandlungswärme, doch wird die Änderung des gesamten Energieinhaltes innerhalb eines größeren Temperaturintervalles hierdurch nur unbedeutend beeinträchtigt. Auf alle Fälle erscheint uns auch heute noch beim Sauerstoff das damals bereits vorhandene Beobachtungsmaterial bei sachgemäßer kritischer Sichtung durchaus ausreichend für eine exakte Berechnung.

2) Die größte Unsicherheit bei der Ermittlung des Dampfdruckkonstanten des Br_2 beruht momentan auf der starken Divergenz der Angaben verschiedener Autoren hinsichtlich der Größe der Schmelzwärme. Während Regnault den Wert 2580, Finkelstein (auf Grund von Messungen der Gefrierpunktserniedrigung) 2700 cal (pro Mol) findet, leiten Scheffer und Voogd (Rec. Pays Bas **45**, 216, 1926) aus ihren Dampfdruckmessungen an flüssigem und festem Br_2 den Wert 3100 cal ab.

Mittels einer relativ einfachen, rasch zusammengestellten Apparatur führten wir daraufhin einige provisorische kalorimetrische Kontrollmessungen aus. Das Ergebnis derselben besteht in einer recht guten Bestätigung des Regnaultschen Wertes.

3) W. F. Giauque und R. Wiebe, Journ. Am. Chem. Soc. **50**, 101, 1928.

4) W. F. Giauque und R. Wiebe, Journ. Am. Chem. Soc. **50**, 2193, 1928.

5) W. F. Giauque und R. Wiebe, Journ. Am. Chem. Soc. **51**, 1441, 1929.

gegen fanden Giauque und Wiebe bei höheren Temperaturen einen merklich anderen Verlauf der Molwärmen (derselbe liegt zum Teil 5 Proz. unter den von uns benutzten Karwatschen Messungen), wodurch sich der nicht unerheblich tiefere j_p-Wert Giauque und Wiebes erklärt. Indessen konnte K. Clusius die Angaben dieser Autoren nicht bestätigen; vielmehr verläuft die von ihm gefundene c_p-T-Kurve erheblich näher der Karwatschen, wenn auch etwas tiefer als diese. Beim NH_3 war unser früherer Wert durch einen Fehler der Schmelzwärme entstellt, worauf bereits Eucken und Donath hinwiesen[1]). Nur beim Methan bereitete die Ausdehnung der Messung der spezifischen Wärme bis 10° abs. eine Überraschung, indem bei 20° ein Umwandlungspunkt auftrat, durch dessen Wärmetönung sich j_p um 0,34 Einheiten gegen den früheren Wert verschiebt. Es sei indessen ausdrücklich betont, daß wir von vornherein in einzelnen Fällen mit der Möglichkeit rechneten[2]), durch die Extrapolation der spezifischen Wärmen nach tiefen Temperaturen einen größeren Fehler zu begehen, während F. Simon den Standpunkt vertrat, daß unsere Extrapolation in sämtlichen oder wenigstens in der Mehrzahl der Fälle unzuverlässig gewesen sei[3]). Schließlich bestehen

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **124**, 201, 1926.

2) Vgl. Zeitschr. f. Phys. **32**, 153 (oben), 1925.

3) Übrigens behält der frühere j_p-Wert für die oberhalb 20° stabile CH_4-Modifikation im wesentlichen seine Gültigkeit, da die Unsicherheit bei der Extrapolation der spez. Wärme (unter Annahme eines normalen Verlaufs derselben) hier nicht mehr erheblich ins Gewicht fällt.

Digitized by Google

noch merkliche Abweichungen zwischen den neuen und alten j_p-Werten beim *HBr* und *HJ*. Dieselben sind bedingt durch einen recht erheblichen (bis 10 Proz. reichenden) Unterschied zwischen den Ergebnissen Karwats einerseits und Giauque und Wiebes andererseits für die spezifischen Wärmen und Umwandlungswärmen. Diese Fälle bedürfen noch einer Nachprüfung. Da die Ergebnisse Karwats in zwei Fällen, nämlich beim *HCl* und NH_3, bis etwa 120° abs. auf 1 bis 2 Proz. genau bestätigt wurden, ist es vorläufig schwer verständlich, warum dieselben im gleichen Temperaturgebiet beim *HBr* und *HJ* um etwa 10 Proz. fehlerhaft sein sollten[1]).

7. Wie nun Tabelle III lehrt, besteht bei der Mehrzahl der Stoffe und zwar beim N_2, O_2, *HCl*, *HBr*, *HJ*, *NO* innerhalb der angegebenen (mittleren) Fehlergrenzen Übereinstimmung zwischen j_k und j_p[2]). Hier befinden sich somit die Kondensate bei tiefen Temperaturen tatsächlich im Nernstschen Zustande. Bei einer Reihe von Substanzen: NH_3, H_2O, J_2, CO_2, CH_4 ist der Unterschied etwas, aber nicht sehr erheblich größer als der geschätzte Fehler. Meistens wird man wohl auch hier annehmen dürfen, daß in Wirklichkeit j_p mit j_k zusammenfällt. Immerhin muß durchaus mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß ein Unterschied von der gefundenen Größenordnung reell ist. Mit einigem Vorbehalt möchte ich die Vermutung aussprechen, daß letzteres beim NH_3, J_2 und CO_2 der Fall ist.

1) Eine Erklärungsmöglichkeit besteht höchstens in der Annahme, daß die Halogenwasserstoffe *HBr* und *HJ* gegenüber den anderen kondensierten Gasen ein abnorm kleines Wärmeleitvermögen besitzen, sodaß dort der Wärmeausgleich stärker behindert und damit die Wärmeverluste infolge Überhitzung bei der von Karwat benutzten elektrischen Außenheizung ungewöhnlich groß waren.

2) Giauque und dessen Mitarbeiter benutzen Gl. (5) für j_p und erblicken in einer Bestätigung derselben ohne weiteres einen Beweis für die Richtigkeit des Nernstschen Wärmesatzes. Diese Auffassung ist aber nur dann berechtigt, wenn der Beweis erbracht ist, daß j_k durch Gl. (5) bzw. (6) richtig dargestellt wird; nur dann ist nämlich die eigentliche Forderung des Wärmesatzes: $j_p = j_k$ erfüllt. Zwar herrschte bereits seit einigen Jahren die Überzeugung, daß die Gleichungen (5) und (6) zutreffend seien, doch fehlte bisher ein sicherer empirischer Nachweis hierfür. Erst im Jahre 1920 erhielt ja die ursprüngliche Sackur-Stern-Tetrodesche Formel das Zusatzglied $-\log s$, im Jahre 1921 das Zusatzglied $+\log g$. Es wäre an sich durchaus denkbar gewesen, daß noch ein weiteres Glied noch hinzuzunehmen ist, also die Gleichung in der vorliegenden Gestalt noch unvollständig ist. In diesem Falle wäre in der Feststellung, daß Gl. (5) (in der vorliegenden Gestalt) zufällig einmal j_p richtig wiedergibt, keineswegs eine Bestätigung des Nernstschen Satzes zu erblicken gewesen.

Es bleiben nun noch übrig die Substanzen Cl_2 und CO[1]). Bei ihnen übersteigt die Differenz $j_p - j_k$ die Größe der Fehlergrenze erheblich[2]), so daß man sie mit sehr großer Wahrscheinlichkeit als reell ansehen muß. Zur Sicherung dieses Befundes wurden noch einmal die für J_K erhaltenen Ergebnisse herangezogen, d. h. es wurde in Gl. (2) bei sämtlichen Stoffen an Stelle von j_k der gefundene j_p-Wert eingesetzt, nur beim Wasserstoff, bei welchem ja kein Zweifel an der Richtigkeit des Werts $j_k = -3{,}363$ bestehen kann, wurde dieser beibehalten. Es zeigt sich, daß in den meisten Fällen eine Verschlechterung der Übereinstimmung mit dem empirischen J_K-Wert eintritt; besonders groß (jedenfalls außerhalb des Bereichs der Versuchsfehler fallend) ist die Diskrepanz gerade bei denjenigen Reaktionen, an denen Chlor und Kohlenoxyd beteiligt sind.

8. Bevor der Versuch einer theoretischen Diskussion gemacht wird, mögen noch einige heterogene Gleichgewichte besprochen werden[3]). Vorausgesetzt, daß (entsprechend der Forderung Nernsts) bei sämtlichen Bodenkörpern die Nullpunktsentropie den Wert Null besitzt, sollte Gl. (2) anwendbar sein, wenn man in derselben nur die lediglich als Gase anwesenden Stoffe berücksichtigt. Wie Tabelle IV lehrt, ist diese Forderung in einer Reihe von Fällen befriedigend erfüllt, dagegen begegnet man in anderen Fällen Abweichungen, die offenbar die Größe der Versuchsfehler übersteigen. Besonders groß ist der Unterschied bei sämtlichen Reaktionen vom Typ: Metall + Halogen = Metallhalogenid, und zwar gewinnt man den Eindruck, als ob er hier durchweg von der Größe 0,6 (log 4) sei[4]). Aber auch dem festen Kohlenstoff scheint eine endliche Nullpunktsentropie S_0 zuzukommen; jedenfalls wird bei den beiden (durchaus voneinander unabhängigen) Reaktionen a) und b) die Diskrepanz zwischen $J_{K\ \text{beob.}}$ und $J_{K\ \text{ber.}}$ zum Verschwinden gebracht, wenn man $S_0 = R \log 2$ setzt, also den festen Kohlenstoff in Gl. (2) mit einem j_k-Wert von $\log 2 = 0{,}3$ berücksichtigt.

9. Der Befund, daß j_p bei den Gasen Stickstoff und Methan j_k sehr nahe gleich ist, ist

1) Beim Br_2, bei welchem nach Tabelle III gleichfalls ein beträchtlicher Unterschied zwischen j_k und j_p besteht, wird eine weitgehende Annäherung beider Größen erreicht, falls man den Isotopieeffekt berücksichtigt.

2) Hierzu kommt noch die oberhalb 20° stabile Modifikation des CH_4.

3) Die Bearbeitung des gesamten vorhandenen Materials, soweit es für den vorliegenden Zweck verwertbar ist, soll in einer späteren Untersuchung vorgenommen werden.

4) Nur im Falle der Bildung des Bleibromids, der einer Nachprüfung bedarf, ergibt sich ein merklich kleinerer Wert.

Digitized by Google

Tabelle IV.

Integrationskonstante J_K der Reaktionsisochore einiger heterogener Reaktionen.

Reaktion	$^*\Sigma j_k$	J_K empir	Literatur betr. J_K
a) $2\,CO = C_{fest} + CO_2$ . . .	— 0,46	— 0,68 bis — 1,03	Nähere Angaben bei Eucken u. Fried, l. c.
b) $C_{fest} + 2\,H_2 = CH_4$ . . .	— 4,84	— 4,20 bis — 4,70	
c) $2\,Hg + O_2 = 2\,HgO$ . . .	+ 4,25	+ 4,14 bis + 4,50	
d) $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$ . .	— 1,88	— 1,85 bis — 2,15	
e) $CuSO_4 + H_2O = CuSO_4H_2O$.		— 1,99 bis — 2,23	
f) $H_2 + HgO = Hg + H_2O_{fest}$	— 3,36	— 3,34 bis — 3,54	F. Fried, Zeitschr. f. phys. Chem. **123**, 406, 1926.
g) $2\,Ag + Cl_2 = 2\,AgCl$. . .	+ 1,30	+ 1,95 bis + 2,35	K. Jellinek, Lehrb. d. phys. Chem. **8**, 329f., 1929. (Die dort angegebenen aus Schmelzketten gewonnenen Werte wurden nicht berücksichtigt, da sie erheblich unsicherer sein dürften als die nach den anderen Methoden erhaltenen.)
h) $Pb + Cl_2 = PbCl_2$. . . .		+ 1,75 bis + 2,25	
i) $Pb + Br_2 = PbBr_2$ . . .	+ 2,348	+ 2,45 bis + 2,80	
k) $2\,Ag + J_2 = 2\,AgJ$ . . .		+ 3,73	
l) $Pb + J_2 = PbJ_2$	+ 3,00	+ 3,59	
m) $2\,Cu + J_2 = Cu_2J_2$ . . .		+ 3,47	

zunächst überraschend. Eher sollte man hier ein analoges Verhalten wie beim Wasserstoff erwarten, da zweifellos ein Kerndrall der Atome vorhanden ist, der auch hier zum Auftreten verschiedener Molekülmodifikationen Anlaß gibt. Nun liegen freilich die Verhältnisse bei den beiden genannten Stoffen insofern (quantitativ) etwas anders als beim Wasserstoff, indem bei ihnen das einzelne Rotationsquant klein ist gegenüber den bei der Verdampfung und der Kristallisation in Erscheinung tretenden Energieänderungen, während beim Wasserstoff das umgekehrte der Fall ist. Man kann sich also wohl vorstellen, daß hier bei der Kondensation und bei der Erstarrung sämtliche Molekeln in den energieärmsten (rotationslosen) Zustand gewissermaßen hineingezwungen werden, womit das Verschwinden der Nullpunktsentropie und damit auch die Gleichheit von j_p und j_k zunächst erklärt erscheint. Indessen ist hierbei noch eine Schwierigkeit zu überwinden. Streng genommen wird man jetzt das bereits oben erwähnte Glied $\log z$, welches den Einstellmöglichkeiten der Kerndralls Rechnung trägt, nicht vernachlässigen dürfen, d. h. man müßte für die chemische Konstante den Ausdruck (4), speziell beim Stickstoff, noch um das Glied $+ \log z^2$ ergänzen. Infolgedessen müßte auch die Dampfdruckkonstante um diesen Betrag, der mindestens von der Größe 0,6 ist (falls man dort $z = 2$ setzt), zu vergrößern sein, falls sich der kondensierte Stickstoff wirklich im Nernstschen Zustand befindet. Der tatsächlich gefundene Wert für die Dampfdruckkonstante beweist nun offenbar, daß das Glied z^2 bei der Kondensation nicht in Erscheinung tritt, also in gleicher Weise im Gase wie im Kondensat wirksam ist. Der Kerndrall muß also die Verschiedenheit seiner Einstellungen auch im festen Körper beibehalten, obgleich sich die Molekeln in bezug auf die Rotationen im energieärmsten Zustand befinden. Diese Konsequenz scheint zunächst vom Standpunkt der Quantenmechanik unzulässig, nach der die resultierende Eigenfunktion auf alle Fälle antisymmetrisch sein muß. Aber es ist zu bedenken, worauf mich Dr. H. Ludloff freundlichst hinwies, daß dies nur im Gaszustand durch eine Kompensation von seiten der Rotationsfreiheitsgrade erreicht werden kann, während im festen Zustand noch die Möglichkeit besteht, das Vorhandensein anderer Freiheitsgrade anzunehmen, welche hier an Stelle der Rotationen die Kompensation der Kerneigenfunktionen bewirken. Streng genommen befinden sich hiernach also fester Stickstoff und festes Methan noch nicht in der Nähe des Nernstschen Zustandes; es ist zwar durchaus denkbar, daß derselbe sich schließlich bei den allertiefsten Temperaturen einstellt, doch liegen dieselben entsprechend den überaus geringen Energieunterschieden der Atome mit verschiedenem Kernspin nur wenige millionstel Grade oberhalb des absoluten Nullpunktes.

Sehr bemerkenswert ist nun, daß bei einer Anzahl heterogener Reaktionen, bei denen ein Halogen die einzige gasförmige Komponente bildet, tatsächlich die Differenz + 0,6 zwischen j_p und j_k auftritt. Es gewinnt also den Anschein, als ob wir hier Fälle vor uns hätten, bei denen sich die Bodenkörper tatsächlich im echten Nernstschen Zustand befinden, bei denen auch der Kerndrall die Vielheit seiner Einstellungsmöglichkeiten verloren hat, und zwar (im Gegensatz zum Stickstoff und Methan) bereits bei endlichen Temperaturen.

Eine plausible Erklärungsmöglichkeit für den bei CO erhaltenen Unterschied zwischen j_p und j_k habe ich bisher noch nicht aufzufinden vermocht. Doch sei darauf hingewiesen, daß man auf alle Fälle die bisher zwischen + 10° und 61,5° abs. untersuchte CO-Modifikation (im

Digitized by Google

Gegensatz zu der entsprechenden N_2-Modifikation) als eine „eingefrorne Phase" anzusprechen hat, auch wenn sich unterhalb 10° noch ein weiterer Umwandlungspunkt befindet, was immerhin denkbar, wenn auch wenig wahrscheinlich ist[1]).

Zum Schluß möchte ich mit Dank hervorheben, daß die mühsamen thermodynamischen Berechnungen der in Tabelle III wiedergegebenen Dampfdruckkonstanten von Dipl. Ing. H. Woitinek ausgeführt wurden. Besonderen Dank schulde ich ferner den Herren Reiche, Ludloff und Clusius, mit denen ich Gelegenheit hatte, die hier mitgeteilten Ergebnisse eingehend zu diskutieren.

Diskussion.

Herr R. Mecke (Bonn): Zu den Ausführungen von Herrn Eucken möchte ich bemerken, daß für die Erklärung der erwähnten Abweichungen eine etwaige Ungenauigkeit in der spektroskopischen Bestimmung der Trägheitsmomente nicht in Betracht kommen dürfte. Wir können heute die fraglichen Trägheitsmomente recht genau bestimmen und sei es — wie in den Fällen von CO_2, CH_4, Br_2 — auch nur durch Schätzung. Da für den Wert der chemischen Konstante nur der Logarithmus von J in Betracht kommt, so würde erst ein Fehler von 25 Proz.(!) Einfluß auf die erste Dezimalstelle haben. Ich habe selbst kürzlich in meinem Buch über Bandenspektra und ihre Bedeutung für die Chemie eine ähnliche Zusammenstellung — hauptsächlich unter Verwendung des von Eucken, Karwat und Fried zusammengestellten Zahlenmaterials — unter etwas anderm Gesichtspunkte vorgenommen. Auch mir fielen die Abweichungen, die außerhalb der Fehlerquellen zu liegen scheinen, auf, besonders aber die Tatsache, daß verschiedene Reaktionen verschiedene Konstanten brachten. Die Notwendigkeit der Einführung des statistischen Gewichtes und der Symmetriezahl in die Formel für die chemische Konstante geht aber aus diesen Zusammenstellungen mit Sicherheit hervor, da sonst noch viel mehr und viel stärkere Abweichungen auftreten würden.

1) Die Verhältnisse würden hier ebenso liegen wie bei der oberhalb 20° stabilen CH_4-Modifikation.

H. Gerdien und W. Jubitz (Berlin), Über eine Apparatur zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung fester Körper bei hohen Temperaturen.

Messungen der thermischen Ausdehnung sind bisher nur in den Gebieten niederer, gewöhnlicher und mittlerer Temperaturen ausgeführt worden. Die Entwicklung der Technik erfordert, derartige Messungen auch bis in das Gebiet hoher Temperaturen zu erstrecken. Wir haben im Forschungslaboratorium der Siemenswerke eine Meßapparatur für diesen Zweck entwickelt, deren Grundgedanken folgende sind[1]). Der Prüfstab mit planparallelen Endflächen liegt am besten nur in seiner Mitte unterstützt innerhalb eines horizontalen Rohrofens. Seine Temperatur wird in bekannter Weise mittels in Bohrungen eingeführter Thermoelemente oder durch Anvisieren des Bodens einer Bohrung pyrometrisch gemessen. Seine Länge wird mittels zweier Taster bestimmt, welche ihn intermittierend für kurze Zeit an den Enden berühren und danach sofort wieder zurückgezogen werden. Die Taster befinden sich in ihrer Längsrichtung leicht verschiebbar innerhalb wassergekühlter Hülsen und werden durch eine einstellbare Federkraft vorgezogen. Beim Berühren des Prüfstabes werden sie entgegen dieser Federkraft um eine sehr kleine Länge innerhalb der Hülsen, die sich weiter vorbewegen, verschoben. Der Ofen ist an beiden Enden für gewöhnlich durch zwei Klappen verschlossen, die den Austritt der Strahlung aus seinem Innern verhindern. Diese Klappen werden für die kurze Zeit des Tastens weggeschwenkt und geben so den Weg für die Taster frei, um sich unmittelbar nach dem Zurückziehen der Taster wieder vor die Ofenöffnungen zu legen.

Um nun die Lage der beiderseitigen Taster in der Berührungsstellung zu fixieren, wird folgendes Verfahren benutzt: Jeder Taster ist an seinem dem Ofen abgewendeten Ende mit einem seitlich hervorspringenden Mitnehmer versehen, der sich bei der Vorwärtsbewegung gegen einen kleinen, schleppzeigerartigen Reiter anlegt und diesen mitnimmt bis zu seiner Endstellung beim Berühren des Probestabes. Der Reiter ist als Schleifkontakt ausgebildet und schleift gegen das Ende seiner Bewegung hin über ein kurzes Stück eines stromdurchflossenen Schleifdrahtes. Läßt man durch die auf beiden Seiten vorhandenen hintereinander geschalteten Schleifdrähte einen konstant gehaltenen Gleichstrom fließen, so gibt die an den Schleifkontakten abgegriffene

1) Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur wird demnächst in den Wissenschaftlichen Veröffentlichungen aus dem Siemenskonzern, Band VIII, Heft 2 und in der Zeitschr. f. techn. Phys. erscheinen.

Digitized by Google

Spannungsdifferenz ein Maß für die Länge des Prüfstabes, ihre bei veränderter Temperatur veränderte Größe ein Maß für die Längenänderungen des Prüfstabes. Die elektrische Messung kann entweder direkt mittels eines Millivoltmeters oder auch bei höheren Ansprüchen an Empfindlichkeit mittels eines empfindlichen Nullinstrumentes durch Kompensation vorgenommen werden. Für Zwecke der Eichung sind die Schleifdrähte beiderseits mikrometrisch verschiebbar angeordnet. Außerdem kann zur Eichung das Durchmessen der thermischen Ausdehnung eines Normalstabes von bekanntem Ausdehnungskoeffizienten (Silber) benutzt werden. Die Reiter werden jedesmal nach Beendigung der elektrischen Messung durch einen besonderen Kurbelmechanismus wieder in ihre Anfangslage zurückgeschoben.

Um eine möglichst geringe Fehlergrenze zu erreichen, sind sowohl die eigentlichen Taster, als auch die die beiden Meßeinrichtungen unterhalb des Ofens verbindende Basiskonstruktion aus Invarstahl hergestellt. Die Messung selbst läßt sich bequem bis auf etwa $1\,\mu$ in der Längenänderung genau ausführen. Der durch Temperaturerhöhung der Taster während der sehr kurzseitigen Einführung in den Ofen und der Berührungszeit entstehende Fehler läßt sich durch ein von rückwärts in den hohlen Taster eingeführtes Thermoelement, welches in die Rückseite der berührenden Oberfläche des Tasters eingelötet ist, überwachen. Für die durch einen Kurbelmechanismus bewegte Einführung der Taster in den Ofen wird etwa eine Sekunde beansprucht. Die Dauer der Berührung ist etwa 0,1 Sekunde. Das aus den wassergekühlten Hülsen hervorragende Ende des Tasters ist etwa 1 mm lang, so daß der durch Ausstrahlung und Berührung bewirkte Temperaturanstieg des Tasterendes nur zu äußerst geringfügigen Fehlern Anlaß geben kann. Auch die Fehler, welche durch die Abkühlung der Enden des Probestabes entstehen können, lassen sich leicht kontrollieren. Selbst bei Temperaturen des Probestabes oberhalb 2000° C haben wir unmittelbar nach Entfernen des Tasters keine pyrometrisch wahrnehmbare Temperaturerniedrigung der Stabenden bei Probestäben aus schlecht wärmeleitenden Materialien feststellen können. Es ist bereits eine große Reihe von Messungen mittels des Apparates durchgeführt worden, über die an anderer Stelle eingehend berichtet werden wird. Der Apparat eignet sich auch dazu, langsam verlaufende Längenänderungen bei hoher Temperatur (Sinterungsvorgänge) zu verfolgen. Es läßt sich zu diesem Zweck das Meßverfahren leicht in ein registrierendes verwandeln.

W. Meißner u. H. Scheffers (Berlin), Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. IV. Elektrischer Widerstand von Gold in magnetischen Feldern bei tiefen Temperaturen. Bemerkungen zur Arbeit Kapitzas über die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit in starken Magnetfeldern. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) (Auszugsweise vorgetragen von W. Meißner.)

Der Einfluß von magnetischen Feldern auf den elektrischen Widerstand von Metallen ist in letzter Zeit von Kapitza[1]) eingehend untersucht worden. Es ist ihm gelungen, magnetische Felder bis zu 300 000 Gauß für die Zeit von etwa $^1/_{100}$ Sekunde herzustellen und Messungen während dieser Zeit auszuführen. Kapitza hat aus seinen Ergebnissen eine Reihe von Schlußfolgerungen gezogen und kommt dabei unter anderem (S. 356 seiner Arbeit) auch zu dem Resultat, daß es wichtig wäre, die Widerstandszunahme im Magnetfeld an sehr reinen Metallen bei tiefen Temperaturen zu bestimmen. Über derartige Messungen und die Schlüsse, die sich aus ihnen ziehen lassen, auch betreffs der Untersuchungen Kapitzas, ist im folgenden berichtet.

1. Experimentelles.

Wir haben drei Goldwiderstände in magnetischen Feldern bis zu 13 000 Gauß und bei Temperaturen zwischen etwa 1,3 und 78,5° abs. untersucht. Zwei von den Goldwiderständen *Au* 5 und *Au* 11 waren Goldeinkristalle, die von dem einen von uns schon früher in tiefen Temperaturen auf den Widerstand geprüft wurden[2]). Der dritte Widerstand, ein gezogener Draht, ist aus dem *Au* II hergestellt, das Jaeger und Diesselhorst[3]) bei ihren Messungen benutzten, und das auch Grüneisen und Goens[4]) auf elektrische

Tabelle I. Benutzte Goldwiderstände.

T	Draht *Au* II $D = 0{,}3$ mm $L = 4{,}9$ cm	Stab *Au* 5 $D = 0{,}4$ mm $L = 5$ cm	Stab *Au* 11 $D = 2{,}8$ mm $L = 3{,}5$ cm
	$R:R_0$	$R:R_0$	$R:R_0$
273,20	1	1	1
78,5	0,2503	0,2175	0,2175
20,4	$44{,}3 \cdot 10^{-3}$	$6{,}89 \cdot 10^{-3}$	$6{,}01 \cdot 10^{-3}$
4,21	$35{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}02 \cdot 10^{-3}$	$0{,}286 \cdot 10^{-3}$
1,30	$34{,}8 \cdot 10^{-3}$	$1{,}01 \cdot 10^{-3}$	$0{,}286 \cdot 10^{-3}$
	R_0	R_0	R_0
273,20	$8{,}434 \cdot 10^{-3}\,\Omega$	$6{,}044 \cdot 10^{-3}\,\Omega$	$2{,}466 \cdot 10^{-4}\,\Omega$

1) P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. A **123**, 292 bis 372, 1929.
2) W. Meißner, Physik. Zeitschr. **27**, 725, 1926.
3) Jaeger u. Diesselhorst, Wiss. Abhdlg. d. PTR. **3**, 269, 1900.
4) Grüneisen u. Goens, Zeitschr. f. Phys. **44**, 615, 1927.

Digitized by Google

und thermische Leitfähigkeit hin untersucht haben. In Tabelle I sind die Abmessungen der Goldwiderstände, ihr Widerstand R_0 bei 0^0 C und das Widerstandsverhältnis $\frac{R}{R_0}$ bei den von uns benutzten Meßtemperaturen eingetragen. Der in flüssigem Helium übrigbleibende Restwiderstand ist, wie man sieht, bei *Au* 11 nur etwa 0,0003 von dem bei 0^0 C, entsprechend einer außerordentlichen Reinheit von *Au* 11, bei *Au* 5 etwa 0,001, bei *Au* II dagegen etwa 0,035 von dem Widerstand bei 0^0 C. Die Längsrichtung von *Au* 11 bildet gegen die Kubuskanten nach nicht veröffentlichten Messungen von Grüneisen und Goens, die mir von Herrn Goens freundlichst mitgeteilt wurden, die Winkel 39, 52 und $82{,}5^0$. Bei *Au* 5 betragen die entsprechenden Winkel nach Messungen von Goens und Meißner etwa 38, 64 und 63^0.

Die Meßanordnung war bei den Messungen mit Hilfe von flüssigem Stickstoff und flüssigem Wasserstoff anders als bei den Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. Bei den ersteren wurde ein Kohlscher Elektromagnet mit Polschuhen von 10 cm Durchmesser benutzt. Zwischen den Polschuhen befand sich der untere

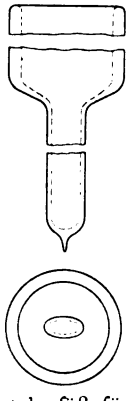


Fig. 1. Vakuummantelgefäß für flüssigen Stickstoff und Wasserstoff.

Teil eines Vakuummantelgefäßes, das die in Fig. 1 dargestellte Form hatte. Der Abstand der Polschuhe betrug dabei etwa 13 mm, so daß das Feld genügend homogen war. Im unteren Teil des Dewargefäßes zwischen den Polschuhen befand sich in flüssigem Stickstoff oder flüssigem Wasserstoff der zu untersuchende Goldwiderstand. Das Magnetfeld war also senkrecht zu der Längsrichtung des Goldwiderstandes, also auch senkrecht zum Strom im Goldwiderstand gerichtet, so daß der sogenannte Transversaleffekt zur Beobachtung kam. Die Feldstärke, die bei den angegebenen Abständen zwischen den Polschuhen vorhanden war, wurde in Abhängigkeit von dem durch die Wicklung des Elektromagneten fließenden Strom durch ballistische Messungen bestimmt. Die Polschuhe und die Schenkel des Elektromagneten sind durch Wasser gekühlt, haben also ständig gleiche Temperatur. Es wurde das Mittel der bei zu- und abnehmender Stromstärke erhaltenen Feldstärken benutzt. Die Fehler durch Remanenz gingen dann, wie sich zeigte, bis zu höchstens 30 Gauß und sind daher für unsere Zwecke zu vernachlässigen.

Die Widerstandsmessungen erfolgten mit Hilfe eines Diesselhorstschen Kompensators und eines Spiegelgalvanometers von kleinem Grenzwiderstand. Bei der Bestimmung der Widerstandserhöhung durch das Magnetfeld wurde so verfahren, daß die Galvanometeranzeige ohne Feld, mit Feld und wieder ohne Feld abgelesen wurde. Es wurde so der Gang des Galvanometers eliminiert, der durch Änderung des Belastungsstromes der Goldwiderstände hervorgerufen wurde.

Bei den Messungen mit flüssigem Helium benutzten wir keinen Elektromagneten zur Herstellung des Feldes, sondern eine Spule, die die in

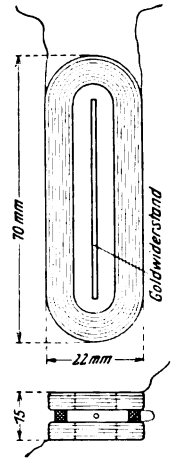


Fig. 2. Magnetspule für die Messungen mit flüssigem Helium.

Fig. 2 angegebene Form und Abmessung hatte. Die Wicklung der Spule bestand aus etwa 1500 Windungen mit Seide umsponnenen Kupferdrahtes von etwa 0,1 mm Durchmesser. In flüssigem Helium wurde die Spule mit Strom bis zu 0,75 Amp. belastet, wobei sich Felder bis zu 700 Gauß ergaben. Der Goldwiderstand befand sich zwischen den beiden Teilen der Spule in der in Fig. 2 angedeuteten Weise, so daß wiederum der Transversaleffekt gemessen wurde.

Die Abhängigkeit der Feldstärke vom Belastungsstrom wurde mit dem Goldwiderstand selbst bestimmt aus seiner Widerstandszunahme in flüssigem Wasserstoff, aus der nach den Mes-

Digitized by Google

sungen mit dem Elektromagneten das zugehörige Feld entnommen werden konnte.

Die Spule mit dem Goldwiderstand wurde direkt in den Heliumverflüssiger eingebaut. War der Stand des flüssigem Heliums so weit gesunken, daß der obere Rand der Spule nahe der Flüssigkeitsoberfläche war, so wurde von neuem Helium verflüssigt. Dies geschah bei jedem Goldwiderstand etwa sechsmal, so daß die Beobachtungen genügend gehäuft werden konnten. Durch Abpumpen des Heliumdampfes war es möglich, die Temperatur des flüssigen Heliums bis auf etwa 1,2° abs. zu erniedrigen.

2. Messungsergebnisse.

Die erhaltenen Resultate sind in Fig. 3, 4 und 5 und in Tabelle II, III und IV wiedergegeben.

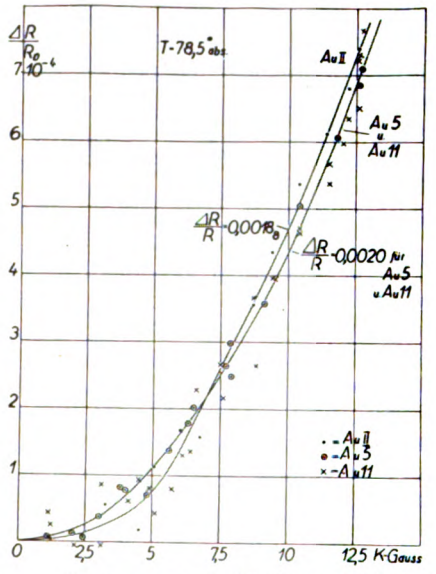


Fig. 3. Messungen mit flüssigem Stickstoff.

In den Fig. ist als Abszisse das magnetische Feld H in Gauß aufgetragen, als Ordinate der Wert von $\Delta R : R_0$, wobei ΔR die Widerstandserhöhung durch das zugehörige Magnetfeld, R_0 der Widerstand bei 0° C ist. Bei einer bestimmten Feldstärke — in Fig. 3 und 4 bei 10 000 Gauß, in Fig. 5 bei 500 Gauß — ist außerdem der Wert von $\Delta R : R$ eingetragen, wobei R der Widerstand bei der Meßtemperatur ist.

Die mit Hilfe von flüssigem, etwas sauerstoffhaltigem Stickstoff bei 78,5° bestimmten Werte von $\Delta R : R_0$ (Fig. 3) weisen Schwankungen um etwa $4 \cdot 10^{-5}$ auf. Letztere sind durch Temperaturschwankungen bedingt, die in flüssiger Luft infolge von Siedeverzügen auftreten. Diese lassen sich[1]) zwar durch kräftiges Rühren

1) Vgl. W. Meißner, Ann. d. Phys. **47**, 1023, 1915.

Tabelle II.

Messungen mit flüssigem Stickstoff. Ausgeglichene Werte.

H in Gauß	$10^4 \frac{\Delta R}{R_0}$ bei 78,5° abs.	
	Au II	*Au* 5 u. *Au* 11
1000	$0{,}02_5$	$0{,}05_5$
2000	$0{,}09_0$	$0{,}17_0$
3000	$0{,}20_5$	$0{,}38_0$
4000	$0{,}40_5$	$0{,}69_0$
5000	$0{,}76_5$	$1{,}12_0$
6000	$1{,}37_0$	$1{,}61_5$
7000	$2{,}19_0$	$2{,}19_0$
8000	$3{,}00_0$	$2{,}82_5$
9000	$3{,}84_0$	$3{,}53_0$
10000	$4{,}72_0$	$4{,}34_0$
11000	$5{,}69_0$	$5{,}26_0$
12000	$6{,}72_5$	$6{,}28_5$
13000	$7{,}88_0$	$7{,}44_5$

Tabelle III.

Messungen mit flüssigem Wasserstoff. Ausgeglichene Werte.

H in Gauß	$10^4 \frac{\Delta R}{R_0}$ bei 20,4° abs.		
	Au II	*Au* 5	*Au* 11
1000	$0{,}2_5$	$0{,}5_1$	$1{,}4_7$
2000	$1{,}0_8$	$1{,}4_2$	$4{,}3_2$
3000	$2{,}2_8$	$2{,}7_8$	$7{,}7_0$
4000	$3{,}8_2$	$4{,}3_6$	$11{,}8_0$
5000	$5{,}6_3$	$6{,}1_0$	$16{,}0_0$
6000	$7{,}6_0$	$7{,}9_0$	$20{,}3_5$
7000	$9{,}8_3$	$9{,}8_3$	$24{,}9_0$
8000	$12{,}2_4$	$11{,}8_0$	$29{,}6_0$
9000	$14{,}8_0$	$13{,}8_0$	$34{,}4_5$
10000	$17{,}4_0$	$15{,}7_0$	$39{,}3_0$
11000	$20{,}1_0$	$17{,}7_0$	$44{,}2_0$
12000	$22{,}8_0$	$19{,}7_0$	$49{,}1_0$
13000	$25{,}7_0$	$21{,}7_5$	$54{,}0_0$

Tabelle IV.

Messungen mit flüssigem Helium. Ausgeglichene Werte.

H in Gauß	$10^5 \frac{\Delta R}{R_0}$ bei 4,2° abs.		
	Au II	*Au* 5	*Au* 11
50	$-0{,}3_2$	$+0{,}1_2$	$+0{,}2_6$
100	$-0{,}4_4$	$+0{,}3_5$	$+0{,}7_1$
150	$-0{,}3_1$	$+0{,}6_8$	$+1{,}3_8$
200	$-0{,}0_1$	$+1{,}1_3$	$+2{,}3_1$
300	$+0{,}9_2$	$+2{,}2_8$	$+4{,}9_5$
400	$+2{,}2_1$	$+3{,}5_2$	$+8{,}2_1$
500	$+3{,}6_5$	$+4{,}8_8$	$+11{,}8_0$
600	$+5{,}2_8$	$+6{,}3_2$	$+15{,}7_0$
700	—	$+7{,}8_2$	—

Digitized by Google

vermeiden, doch war ein solches im vorliegenden Falle wegen der kleinen Abmessungen, die der untere Teil des Dewargefäßes hatte, nicht möglich. Die Beobachtungspunkte bei den Messungen mit flüssigem Wasserstoff weisen eine viel geringere Streuung auf entsprechend der vorzüglichen Temperaturkonstanz des Bades. Die Genauigkeit bei den Messungen mit flüssigem Wasserstoff ist außerdem deswegen größer, weil der R-Wert selbst dabei viel kleiner ist als bei den Messungen mit flüssigem Stickstoff, so daß die durch die Schwankungen des Belastungsstromes J hervorgerufenen Schwankungen von JR gegenüber $J\Delta R$ geringer sind. Dasselbe gilt in noch größerem Maße bezüglich der Messungen in flüssigem Helium; doch wurde bei den letzteren die Genauigkeit dadurch herabgesetzt, daß beim Einschalten des Spulenstroms eine starke Verdampfung des Heliums und infolgedessen eine Änderung der Temperaturverteilung längs der Potentialdrähte eintrat. Die letztere bedingt infolge der nicht ganz zu vermeidenden Inhomogenitäten der Potentialdrähte schwankende Thermokräfte und damit eine Herabsetzung der Meßgenauigkeit. Infolgedessen sind die Messungen in flüssigem Wasserstoff als die genausten anzusehen.

Die Beobachtungen bei 78,5° lassen sich für *Au* 5 und *Au* 11, d. h. für die beiden Einkristalle,

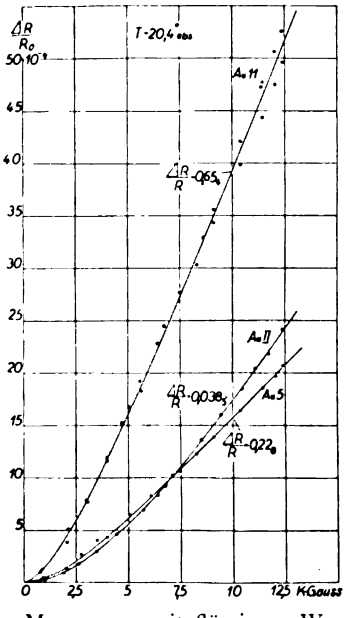


Fig. 4. Messungen mit flüssigem Wasserstoff.

innerhalb der Meßgenauigkeit durch ein und dieselbe Kurve darstellen; auch die für *Au* II bei 78,5° wahrscheinlichste Kurve weicht, wie man sieht, nur wenig von der für *Au* 5 und *Au* 11 gültigen ab, sofern man $\Delta R:R_0$ als Ordinate aufträgt. Der Wert von $\Delta R:R$ für *Au* II dagegen weicht von dem für *Au* 5 und *Au* 11 gültigen schon bei 78,5° merklich ab. Die Form der Kurve für *Au* II erscheint vielleicht etwas seltsam, wird aber durch die Messungen bei 20,4° und 4,2° gestützt, wie wir sehen werden.

Bei 20,4° abs. sind die Messungsergebnisse für die drei Goldwiderstände verschieden, auch wenn man $\Delta R:R_0$ als Ordinate aufträgt, wie aus Fig. 4 hervorgeht. Für *Au* 11 sind die Werte von $\Delta R:R_0$ mehr als doppelt so groß wie für *Au* 5, obwohl beide Einkristalle aus demselben sehr reinen Material bestehen, allerdings mit verschieden großem Restwiderstand. Die Form der Kurve für *Au* II weicht wesentlich von der für *Au* 5 ab und schneidet sie bei etwa 7000 Gauß, d. h. an derselben Stelle, wo der Schnittpunkt bei 78,5° liegt. Viel größer als die Unterschiede von $\Delta R:R_0$ sind die der Werte für $\Delta R:R$, wie sich aus den bei 10 000 Gauß eingetragenen $\Delta R:R$-Werten ergibt. Für *Au* 5 ist $\Delta R:R$ etwa sechsmal so groß wie für *Au* II, während die $\Delta R:R_0$-Werte nur wenig voneinander abweichen. Es rührt dies wesentlich davon her, daß die R-Werte in tiefen Temperaturen durch den temperaturunabhängigen, durch Verunreinigungen und Metallzustand bedingten Restwiderstand schon wesentlich beeinflußt werden, so daß die Werte $\Delta R:R$ ein ganz falsches Bild von dem Einfluß des magnetischen Feldes geben. Statt $\Delta R:R_0$ könnte man auch die Größe $\Delta R:R_{id}$ benutzen, wenn R_{id} der Widerstand eines ideal reinen Metalls, der also für alle Proben bei gleichen Abmessungen gleich groß wäre, ist. Da aber R_0 durch den Restwiderstand prozentual nur ganz unbedeutend beeinflußt wird, unterscheidet sich $\Delta R:R_0$ von $\Delta R:R_{id}$ nur durch einen für alle Metallproben gleichen Faktor. Und aus anderen Gründen, auf die wir noch später zu sprechen kommen, ist die Größe $\Delta R:R_0$ der Größe $\Delta R:R_{id}$ vorzuziehen. Die Werte von $\Delta R:R$ nehmen schon bei 20,4° beträchtliche Größe an. Für *Au* 11 beträgt die Widerstandszunahme bei 10 000 Gauß, wie man sieht, schon 65 Proz.

Bei 4,2° abs. (Fig. 5) sind die Werte von $\Delta R:R_0$ für *Au* 11 wieder mehr als doppelt so groß wie für *Au* 5. Die Messungen für *Au* 11 sind wegen des außerordentlich kleinen Widerstandswertes, den *Au* 11 in flüssigem Helium hat, nicht so genau wie die Messungen für *Au* 5, da *Au* 11 wegen der erforderlichen Stromzuleitungen nicht mit genügend hohen Strömen belastet werden konnte. Die Kurve für *Au* II verläuft bei den kleinen Feldstücken vollständig unter der Kurve für *Au* 5.

Felder unterhalb 200 Gauß rufen bei *Au* II nicht eine Widerstandserhöhung, sondern eine Widerstandsverminderung hervor.

Digitized by Google

Diese zunächst seltsame Erscheinung dürfte sich durch Eisengehalt von *Au* II erklären: Nach Messungen von Grunmach u. Weidert[1]) sowie von Beckman[2]) haben nämlich die Kurven, die die Widerstandsänderung von Eisen im Magnetfeld darstellen, einen ganz ähnlichen Charakter wie die Kurve für *Au* II. Bei Zimmertemperatur liegt der Schnittpunkt mit der Abszissenachse, bei dem die Widerstandsänderung wieder o wird, etwa bei 7000 Gauß, bei welcher

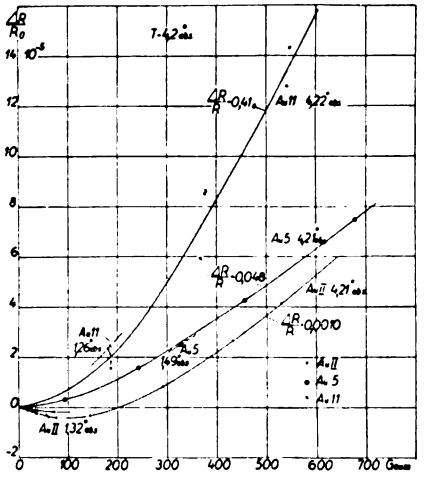


Fig. 5. Messungen mit flüssigem Helium.

Feldstärke die Kurven für *Au* II und *Au* 5 bei 78,5° und 20,4° (Fig. 4 und 5) sich zufälligerweise auch gerade schneiden. Es dürfte äußerst wahrscheinlich sein, daß das anormale Verhalten von *Au* II auf geringe Beimengungen von Eisen zurückzuführen ist. Groß können dieselben aber keinesfalls sein, da der Restwiderstand von *Au* II immerhin erst 3,5 Proz. von dem Widerstand bei o° C beträgt[3]).

Die Werte von $\Delta R:R$, die bei 500 Gauß in Fig. 5 eingetragen sind, unterscheiden sich bei 4,2° noch vielmehr als bei 20,4°. Der Wert für *Au* 11 ist 400 mal so groß wie der Wert für *Au* II, während der Wert von $\Delta R:R_0$ bei *Au* 11 nur etwa dreimal so groß ist wie bei *Au* II.

Die Messungen bei 1,3 bis 1,5° abs. wurden nur bei wenigen Werten des magnetischen Feldes durchgeführt. Diese Beobachtungen sind ebenfalls in Fig. 5 eingetragen. Sie zeigen, daß die Veränderung der Größe $\Delta R:R_0$ zwischen 1,3 und 4,2° verhältnismäßig klein ist. Sie liegt nahezu innerhalb der Beobachtungsfehler. Auch bei 1,3° abs. wird durch kleine magnetische Felder bei *Au* II eine Widerstandsverringerung hervorgerufen.

Wie in Teil 1 angegeben ist, liegen die Längsrichtungen von *Au* 11 und *Au* 5 etwas verschieden gegen die Kristallachse. Man könnte daran denken, daß ein Teil der Unterschiede im Verhalten von *Au* 11 und *Au* 5 hierauf zurückzuführen ist. Abgesehen davon, daß es sehr fraglich ist, ob bei regulären Kristallen ein Einfluß der Orientierung zur Kristallachse auf die Widerstandsänderung im Magnetfeld zu erwarten ist, kann man die in unseren Fall aufgetretenen Unterschiede auf die verschiedene Orientierung auch deshalb schwer zurückführen, weil sie bei 78,5° nicht vorhanden sind, vielmehr erst in tieferen Temperaturen auftreten. Vorläufig wird man die Unterschiede wohl in erster Linie auf dieselben Ursachen schieben müssen wie die verschiedene Größe des Restwiderstandes, also auf verschieden große Verunreinigung oder Deformationen des Gitters.

Entnimmt man den Kurven der Fig. 3, 4 und 5 die Werte von $\Delta R:R_0$ für runde Werte der Feldstärke, so erhält man die Tabellen II, III und IV, die also die nach unseren Messungen wahrscheinlichsten Werte enthalten. Die absolute Genauigkeit ist aber geringer, als den in der Tabelle enthaltenen Zahlen entspricht, und dürfte schon wegen der Feldmessung auch bei den höchsten Feldstärken höchstens 0,3 Proz. betragen.

3. Schlußfolgerungen aus den experimentellen Ergebnissen.

Wie sich schon im vorhergehenden Abschnitt zeigte, sind die Werte von $\Delta R:R_0$ von Verunreinigungen viel weniger stark abhängig als die Werte $\Delta R:R$. Will man also die Temperaturabhängigkeit der Widerstandserhöhung durch das Magnetfeld betrachten, so empfiehlt es sich wieder $\Delta R:R_0$ zu benutzen. Aus den Kurven der Fig. 3 bis 5 geht schon beim flüchtigen Betrachten hervor, daß die Art des Anstieges von $\Delta R:R_0$ bei verschiedenen Temperaturen und bei verschieden reinen Proben ganz verschieden ist, auch wenn man *Au* II von vornherein wegen der ungenügenden Reinheit ausschließt: Die Kurven für *Au* 5 sind im gleichen Feldbereich und bei gleicher Temperatur stärker gekrümmt als die Kurven für *Au* 11, und die Kurven für hohe Temperaturen sind im gleichen Feldbereich stärker gekrümmt als die Kurven für niedere Temperaturen. Deswegen geben Beobachtungen bei gleicher Feldstärke nicht ohne weiteres einen Maßstab für die Temperaturabhängigkeit des

1) Grunmach u. Weidert, Ann. d. Phys. **22**, 141, 1907.

2) B. Beckman, Comm. Leiden, XIV, Suppl. Nr. 40 B, 1915.

3) Anmerkung bei der Korrektur: Nach einer röntgenspektroskopischen Analyse, die die Herren Noddack u. Beuthe freundlichst ausführten, enthält *Au* II weniger als $^1/_4$ Promille Eisen. Eventuell kommt ein beim Ziehen entstandener Eisenbeschlag an der Oberfäche in Frage.

Digitized by Google

magnetischen Einflusses auf den Widerstand. Nun hat Kapitza gefunden, daß schon bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs bei sehr hohen Feldern die Kurve, die die Abhängigkeit von $\Delta R:R$ vom Magnetfeld angibt, linear verläuft. Bei 20,4° ist dies nach Fig. 4 für *Au* 11 schon bei Feldern zwischen 8000 und 13 000 Gauß der Fall, während die Kurve für *Au* 5 in diesem Gebiet auch bei 20,4° abs. noch gekrümmt verläuft. Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Effektes wird natürlich in dem Gebiet, wo die Kurve linear verläuft, also $\frac{dR}{dH}$ unabhängig von H ist, eine einfachere sein, als in dem tieferliegenden Gebiet, und man wird deshalb zunächst für einen Vergleich Beobachtungen bei möglichst hohen Feldern heranziehen.

In Fig. 6 ist dementsprechend zunächst der Wert von $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ für die höchsten Feldstärken, bei denen gemessen wurde — 12 000 Gauß bei 78,5 und 20,4°, 600 Gauß bei 4,2° — eingetragen.

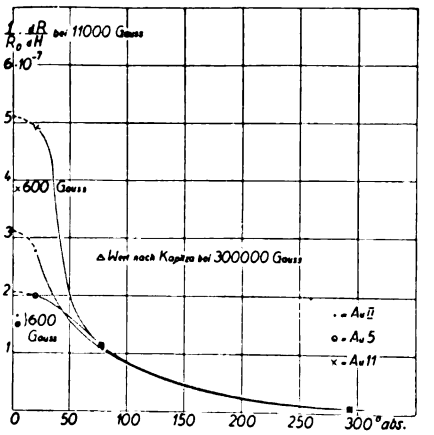


Fig. 6. Temperaturabhängigkeit von $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$.

Außerdem sind bei 290° abs. Werte für etwa 12 000 Gauß eingetragen, die sich aus Messungen von Grunmach und Weidert[1]) und Patterson[2]) ergeben. Da die Kurven bei 4,2° abs. auf ihrem ganzen Verlauf noch gekrümmt sind, müssen die Werte von $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ für 12 000 Gauß und 4,2° erheblich höher liegen als die für 600 Gauß und 4,2°, etwa entsprechend dem Verlauf der punktierten Kurven in Fig. 6, die weiter unten noch näher begründet sind. In der Nähe von 0° müssen diese punktierten Kurven horizontal verlaufen, da nach den oben mitgeteilten Messungen der Einfluß des Magnetfeldes sich zwischen 1,3 und 4,2° abs. nicht mehr merklich ändert. Die beobachteten Werte von $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ bei 20,4° abs. und 12 000 Gauß entsprechen zweifellos schon nahezu den Werten für sehr hohe Felder, wie aus dem linearen Charakter der Kurven bei 20,4° abs. und bei höheren Feldstärken hervorgeht. Das entsprechende gilt keinesfalls für die Werte von $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ bei 78,5° und 12 000 Gauß. Zieht man den von Kapitza für sehr große Feldstärken für Gold gefundenen Wert heran, der in Fig. 6 ebenfalls eingetragen ist, so sieht man, daß man etwa den Grenzwert erhält, den $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ für *Au* 5 oder *Au* II bei 20° abs. hat. Mit den Werten für *Au* 11 wird man den Kapitzaschen Wert nicht vergleichen dürfen, da das von Kapitza verwandte Gold den Reinheitsgrad von *Au* 11 sicher nicht hatte. Nach Kapitzas Angaben enthielt sein Gold weniger als 0,01 Proz. Verunreinigungen, während *Au* 11 weniger als 0,001 Proz. Verunreinigungen hat.

Man wird so zu der Anschauung geführt, daß für hohe Felder $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ in dem Temperaturgebiet 0 bis 78° einen nahezu konstanten Wert hat.

Auch in höheren Temperaturen ist die Veränderlichkeit von $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ für hohe H jedenfalls keineswegs so groß wie es nach Fig. 6 den Anschein hat; denn die bei 290° eingetragenen Beobachtungen von Grunmach und Weidert für 12 000 Gauß liegen nicht im entferntesten in dem Gebiet, wo $\frac{\Delta R}{R_0}$ eine lineare Funktion von H ist. Zieht man für Temperaturen oberhalb von 78,5° die Messungen von Kapitza, die gerade bei sehr hohen Feldstärken liegen, heran, so findet man bei anderen Metallen (bei Gold liegen Messungen nur bei 78,5° vor), daß $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ im Temperaturgebiet von 78,5° bis 290° bei einigen Metallen nahezu konstant ist, bei anderen Metallen etwa auf die Hälfte sinkt. Alles in allem kann man also sagen, daß die Größe $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ für große Felder eine verhältnismäßig wenig temperaturveränderliche ist, sehr im Gegensatz zu der von Kapitza und früheren Beobachtern stets benutzten Größe $\frac{1}{R}\frac{dR}{dH}$. Ob bei immer weiter gehender Steigerung der Feldstärke der lineare Verlauf der Kurven bestehen bleibt, mag dahingestellt bleiben. Die Messungen scheinen bis jetzt keinen Anhalt dafür

1) Grunmach u. Weidert, Ann. d. Phys. **22**, 141, 1907.
2) Patterson, Phil. Mag. **3**, 643, 1902.

Digitized by Google

zu bieten, daß $\frac{dR}{dH}$ bei ganz hohen Feldern wieder kleiner wird.

Kapitza zieht die Größe $\frac{1}{R_{id}}\frac{dR}{dH}$ bei 78,5° und hohen Feldern (R_{id} ist wieder der Widerstandswert für das ideal reine Metall) zu einem Versuch heran, den Einfluß des Magnetfeldes auf die verschiedenen Metalle mit ihrer Stellung im periodischen System der Elemente zu vergleichen. Gerade mit Rücksicht auf die starke Temperaturabhängigkeit von $\frac{1}{R_{id}}\frac{dR}{dH}$ erscheint dies Vorgehen nicht ganz zweckmäßig. Nach den Arbeiten von Grüneisen[1]) ist es bekannt, daß man bei derartigen Einordnungen von Widerstandsgrößen in das periodische System diejenigen Widerstandsgrößen vergleichen muß, die bei einem gleichen Bruchteil der charakteristischen Temperatur Θ bestimmt sind, z. B. bei Θ selbst. Man muß also den Wert $\frac{1}{R_\Theta}\left(\frac{dR}{dH}\right)_\Theta$ durch Interpolation oder Extrapolation aus den beobachteten Werten von $\frac{1}{R}\frac{dR}{dH}$ bestimmen. Mit Rücksicht auf die geringe Temperaturveränderlichkeit von $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ verfährt man zweckmäßig so, daß man zunächst den Wert von $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ für die Temperatur Θ bestimmt und dann durch Multiplikation mit $\frac{R_0}{R_\Theta}$ den Wert von $\frac{1}{R_\Theta}\left(\frac{dR}{dH}\right)_\Theta$. Besser geht man aber noch einen Schritt weiter und führt die Einordnung im periodischen System gleich für den atomaren Widerstand durch. Auch Kapitza führt einen atomaren Widerstand ein, und zwar den atomaren Widerstand bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs. Er bezeichnet als solchen den Wert von $\frac{d\varrho}{dH}V$ für große H, wenn ϱ der spezifische Widerstand bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs und V das Atomvolumen ist. Eine Definition des atomaren Widerstandes und der atomaren elektrischen Leitfähigkeit ist zuerst von Benedicks[2]) gegeben, der als atomaren elektrischen Widerstand im Widerspruch zu der Definition Kapitzas die Größe $\frac{d\varrho}{dH}V^{-1}$ ansetzte. Simon[3]) zeigte, daß die Benedickssche Definition nicht zweckmäßig ist, daß als atomarer elektrischer Widerstand vielmehr der Widerstand eines Würfels anzusehen ist, der das Atomvolumen V enthält, also die Größe $\varrho V^{-\frac{1}{3}}$. Dementsprechend ist es zweckmäßig, bei der Einordnung in das periodische System statt der Kapitzaschen Größe $\frac{d\varrho}{dH}V$ die Größe $\frac{d\varrho}{dH}V^{-\frac{1}{3}}$ für große H zu betrachten, und zwar mit Rücksicht auf das früher Gesagte nicht bei einer für alle Metalle gleich angenommenen Temperatur (der des flüssigen Stickstoffs), sondern bei jedem Metall bei seiner charakteristischen Temperatur Θ oder einem gleich großen Bruchteil derselben. Berechnet man dementsprechend $\frac{d\varrho_\Theta}{dH}V^{-1/3}$ für große H auf Grund der Kapitzaschen Messungen, so gut das möglich ist, und trägt die erhaltenen Werte in das periodische System der Elemente ein, so erhält man Tabelle V. In derselben ist bei den Metallen, bei denen Kapitza Messungen nur bei einer Temperatur durchgeführt hat (und zwar bei einer unter Θ liegenden Temperatur) vor dem Wert von $\frac{d\varrho_\Theta}{dH}V^{-1/3}$ ein $<$ Zeichen gesetzt, da, wie oben ausgeführt, die Werte von $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$, also auch die Werte von $\frac{d\varrho}{dH}$ mit steigender Temperatur teilweise etwas abnehmen. Aus der Tabelle folgt, daß die Werte von $\frac{d\varrho_\Theta}{dH}V^{-1/3}$ in jeder Gruppe einen einigermaßen konstanten Wert haben, und zwar in der 2. Gruppe einen größeren als in der 1. Gruppe und in den folgenden Gruppen. Völlig heraus fallen die ferromagnetischen Metalle, die gar nicht eingetragen sind, weil bei ihnen $\frac{dR}{dH}$ für große H nicht unabhängig von H wird, sowie Arsen, Antimon und Wismut. Bei ihnen müssen für den Einfluß des magnetischen Feldes auf den Widerstand noch ganz andere Momente maßgebend sein als bei den anderen Metallen. Sehr unsicher ist ferner der Wert von Gallium, bei dem vielleicht die von uns benutzten Messungen des spezifischen Widerstandes durch Guntz und Broniewsky an sehr viel unreinerem Material vorgenommen sind als die Messungen von Kapitza. Übrigens fällt Gallium auch bei der Einordnung des atomaren Leitvermögens in das periodische System nach Simon ebenso stark heraus. Ferner ist zu bedenken, daß der Wert von $\frac{d\varrho_\Theta}{dH}V^{-1/3}$, wie unsere Messungen zeigen, von der Reinheit der verwendeten Metalle abhängig ist, so daß Schwankungen in dem Wert nicht wunder-

1) E. Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 53, 1918; Physik. Zeitschr. **19**, 382, 1918.
2) Benedicks, Jahrb. f. Rad. u. El. **13**, 351, 1916.
3) Simon, Zeitschr. f. phys. Chem. **109**, 136, 1924.

Digitized by Google

Tabelle V.

Periodisches System der Elemente mit den Werten von $10^{13} V^{-1/3} \frac{d\varrho_\Theta}{dH}$ für große H.

(V = Atomvolumen, ϱ_Θ = spez. Widerstand bei der charakt. Temperatur Θ, $\varrho_\Theta V^{-1/3}$ = atomarer Widerstand.)

Periode		1. Gruppe	2. Gruppe	3. Gruppe	4. Gruppe	5. Gruppe	6. Gruppe	7. Gruppe	8. Gruppe	9. Gruppe
	H									*He*
1.		*Li* < 3,8	*Be* 12	*B*	*C*	*N*	*O*	*F*		*Ne*
2.		*Na*	*Mg* 16	*Al* < 2,9	*Si*	*P*	*S*	*Cl*		*Ar*
3.		*K* *Cu* < 2,3	*Ca* *Zn* 7,6	*Sc* *Ga* 124?	*Ti* *Ge*	*V* *As* 1100	*Cr* < 21 *Se*	*Mn* *Br*	*FeCoNi*	*Kr*
4.		*Rb* *Ag* < 2,0	*Sr* *Cd* 18	*Y* *In* < 6,7	*Zr* *Sn* < 5,2	*Nb* *Sb* 4800	*Mo* < 6 *Te*	*Ma* *J*	*RuRhPd* < 3,8	*X*
5.		*Cs* *Au* < 2,8	*Ba* *Hg*	*S.E*[1]) *Tl* < 12	*Hf* *Pb* 4,0	*Ta* *Bi* 640000	*W* < 20 *Po*	*Re*	*OsJrPt* < 4,1	*Em*
6.			*Ra*	*Ac*	*Th* < 10	*Pa*	*U*			

nehmen können. Bei den nicht regulären Metallen müßte man außerdem sicher die Abhängigkeit des magnetischen Effektes von der Orientierung der Kristalle berücksichtigen. Dies ist aber bei den meisten Metallen nicht möglich, da nur polykristalline Drähte untersucht sind.

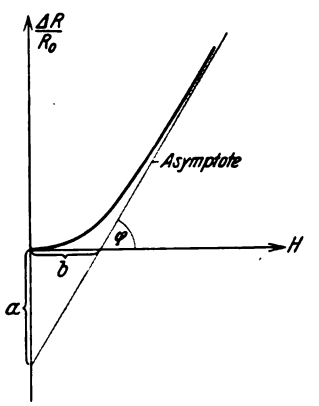


Fig. 7. Darstellung der Widerstandszunahme im Magnetfeld durch eine Hyperbel.

Man kann versuchen, aus unsern eigenen Messungen den Wert von $\frac{dR}{dH}$ für die verschiedenen Goldsorten bei hohen Feldern für die verschiedenen Temperaturen zu ermitteln, indem man die von Kapitza festgestellte Tatsache, daß ΔR bei hohen Feldstärken eine lineare Funktion von H ist, benutzt. Die Kurven für die Abhängigkeit von $\frac{\Delta R}{R_0}$ von H, die für $H = 0$ stark gekrümmt sind, nähern sich also asymptotisch einer Geraden und besitzen danach hyperbelähnlichen Charakter. Man kann dementsprechend (Fig. 7) den Ansatz machen

$$H^2 = \frac{b^2}{a^2}\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)^2 + 2\,\frac{b^2}{a}\,\frac{\Delta R}{R_0}.$$

Die Asymptote dieser Hyperbel schneidet die H-Achse unter dem Winkel $\varphi = \operatorname{arc\,tg} \frac{a}{b}$. Der Abschnitt b durch die Asymptote auf der H-Achse entspricht dem, was Kapitza mit H_k bezeichnet, der Abschnitt a auf der Ordinatenachse seinem $\frac{\Delta R_0}{R_0}$.

In der Tat lassen sich unsere Beobachtungen einigermaßen durch eine derartige Hyperbel darstellen; doch sind die Abweichungen der so ermittelten Kurve von der beobachteten in dem unteren Stück teilweise größer als den Beobachtungsfehlern entspricht, weswegen die Hyperbel nicht den Werten der Tabellen II bis IV zugrunde gelegt ist. Die beobachtete Kurve ähnelt aber in ihrem oberen Teil so sehr einer Hyperbel, daß es erlaubt sein dürfte, aus der Hyperbelgleichung

1) Seltene Erden.

Digitized by Google

die Asymptotenneigung der beobachteten Kurve und die zugehörigen Werte von b und a zu berechnen, denen Kapitza physikalische Bedeutung beimißt. Ermittelt man so $\frac{a}{b}$ für *Au* 11 bei 20,4° und 4,2°, so findet man die Werte $5{,}0 \cdot 10^{-7}$ und $4{,}7 \cdot 10^{-7}$, also entsprechend dem, was schon weiter oben gefunden wurde, eine nur sehr geringe Veränderung der Asymptotenneigung mit der Temperatur (vgl. die punktierte Kurve für *Au* 11 in Fig. 6).

Aus den Beobachtungen bei 78,5° kann man die Asymptotenneigung nicht genügend genau ermitteln, da die Kurve innerhalb des Beobachtungsbereiches noch zu stark gekrümmt ist. Doch ist für *Au* 11 der bei 20,4° gefundene Wert von $\frac{a}{b}$ durchaus mit den Beobachtungen bei 78,5° vereinbar, d. h. man kann bei *Au* 11 auch bei 78,5° dieselbe Neigung der Asymptote mit den Beobachtungen in Einklang bringen. Bei *Au* 5 findet man aus den Messungen bei 20,4° und 4,2° für $\frac{a}{b}$ etwa den Wert $2 \cdot 10^{-7}$. Die Beobachtungen bei 78,5°, die ja mit denen für *Au* 11 nahe zusammen fallen, lassen sich auch mit diesem Wert von $\frac{a}{b}$ noch genügend in Einklang bringen.

Auch aus der Rechnung mit Zugrundelegung einer Hyperbel findet man also für *Au* 5 und *Au* 11, daß die Größe $\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dH}$ für große H merklich unabhängig von der Temperatur ist, wenigstens zwischen 4,2° und 78,5° abs. Die Durchführung der Rechnung für *Au* II hat wegen des verhängnisvollen Einflusses des offenbar als Verunreinigung enthaltenen Eisens keinen Sinn.

Berechnet man für *Au* 11, also das reinste uns zur Verfügung stehende Gold, die Größe von a bei den verschiedenen Meßtemperaturen, so findet man folgende Werte:

$$4{,}2^0;\ a = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$$
$$20{,}4^0;\ a = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$$
$$78{,}5^0;\ a = 2{,}8 \cdot 10^{-2}$$

Es kann also keine Rede davon sein, daß a eine temperaturunabhängige Größe ist. Dies müßte der Fall sein, falls a, entsprechend der Hypothese Kapitzas (S. 354 seiner Arbeit), mit dem Restwiderstand $\frac{z}{R_0}$ identisch wäre, der ohne Magnetfeld bei den tiefsten Temperaturen vorhanden ist und für *Au* 11 nach Tabelle I den Wert $3 \cdot 10^{-4}$ hat.

Da, wie wir sahen, $\frac{a}{b}$ nahezu temperaturunabhängig ist, ändert sich b (das Kapitzasche H_k) mit der Temperatur ebenso stark wie es a nach vorstehendem tut. Es ergaben sich für *Au* 11 folgende Werte:

$$4{,}2^0;\ b = 370 \text{ Gauß}$$
$$20{,}4^0;\ b = 2400 \text{ Gauß}$$
$$78{,}5^0;\ b \text{ etwa } 50\,000 \text{ Gauß},$$

während Kapitza (S. 356) für einen solchen Goldkristall bei 78,5° einen Wert von $H_k = b =$ 3000 Gauß für wahrscheinlich hielt.

Seltsam ist, daß sich für *Au* 5 bei 78,5° ein kleinerer Wert von b ergibt als für *Au* 11, während bei 20,4° und 4,2° b für *Au* 5 größer ist als für *Au* 11.

Mit den Feststellungen betreffs der Größe von a oder des Kapitzaschen ΔR_0 wird schon der Kapitzaschen Anschauung (S. 367 seiner Arbeit), daß für vollkommen ideale Metalle, bei denen der Restwiderstand o ist, die Kurve für $\frac{\Delta R}{R_{id}}$ als Funktion von H auch bei sehr kleinen Feldstärken linear verläuft, etwas der Boden entzogen. Denn es ist eben offenbar die Parallelität zwischen a und dem Restwiderstand nicht vorhanden. Bestehen bleibt die Tatsache, daß die Steilheit der Asymptote mit abnehmender Größe des Restwiderstandes zunimmt.

Daß aber auch bei ideal reinen Metallen die Beziehung zwischen $\frac{\Delta R}{R_{id}}$ und H in der Nähe von $H = 0$ nicht linear sein kann, geht schon aus der folgenden Bemerkung Nernsts gelegentlich eines Referates hervor, das der eine von uns über die Kapitzasche Arbeit erstattete: Bei $H = 0$ kann $\Delta R : R_0$ nicht proportional H sein, da andernfalls durch Umkehr der Feldrichtung die Widerstandszunahme in eine Widerstandsabnahme verwandelt werden könnte.

Betreffs der Anschauung Kapitzas, daß die Supraleitfähigkeit nur durch den Restwiderstand verhindert wird (S. 356 seiner Arbeit), daß also alle Metalle supraleitend würden, falls ihr Restwiderstand zum Verschwinden gebracht werden könnte, möchten wir auf folgendes hinweisen: Berechnet man für Blei unter Abzug seines Restwiderstandes aus den Messungen oberhalb seines Sprungpunktes den Wert $R : R_0$, der bei 7° abs. ohne Supraleitfähigkeit für das ideal reine Metall vorhanden wäre, indem man etwa die Grüneisensche Formel für die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes unterhalb 20° abs. zugrunde legt, so findet man einen Wert von der Größenordnung 10^{-4}, während nach den Leidener Messungen der Wert von $R : R_0$ im supraleitenden Zustande bei Blei kleiner als 10^{-10} ist. Man befindet sich eben noch so weit vom absoluten Nullpunkt ab, bei dem auch ohne Supraleitfähig-

Digitized by Google

keit der Widerstandswert o würde, daß auch für das ideal reine Blei bei 7^0 noch ein meßbarer Widerstand vorhanden wäre. Hiernach ist offenbar der Widerstand im supraleitenden Zustande viel kleiner als er bei gleicher Temperatur für ein ideal reines Metall wäre. Beim Eintritt der Supraleitfähigkeit müssen besondere, uns noch unbekannte Vorgänge mitspielen, und sie ist nicht als gewöhnliche, nur sehr große Leitfähigkeit zu betrachten.

Bezüglich der Darstellung der Beobachtungen durch eine Hyperbel mag noch bemerkt werden, daß es auch für verhältnismäßig kleine Werte von H nicht gelingt $\Delta R:R_0$ durch einen Ausdruck von der Form $\Delta R:R_0 = CH^2$ darzustellen, wie er nach den neuesten Theorien für kleine Feldstärken gelten soll.

Macht man den Ansatz $\Delta R:R_0 = CH^2 + C_1H$ so findet man z. B. für *Au* 11 bei $20{,}4^0$, wenn man die Messungen bei 1000 und 2000 Gauß zugrunde legt, $C = 6{,}9 \cdot 10^{-11}$, $C_1 = 7{,}8 \cdot 10^{-8}$, also bei 1000 Gauß CH^2 etwa von derselben Größe wie C_1H. Ähnliches gilt für die Messungen bei anderen Temperaturen und für die Beobachtungen an *Au* 5.

Ob die Hyperbel selbst irgendeine theoretische Bedeutung hat, mag völlig dahingestellt bleiben. Wie schon oben angegeben, entspricht auch sie bei kleinen Feldstärken nicht genau den Beobachtungswerten.

Fragt man, wie sich die von uns erhaltenen Resultate den modernen Theorien der elektrischen Leitfähigkeit einordnen, so ist folgendes zu sagen: Wie aus den Arbeiten von Sommerfeld[1]) und Bloch[2]) hervorgeht, ergibt sich die richtige Größenordnung für die Änderung des Widerstandes durch das Magnetfeld bei normalen Metallen, z. B. bei Silber, nur, wenn man das magnetische Moment des Elektrons berücksichtigt. In der Arbeit von Bloch ist auch der Einwirkung der Metallatome in gewissem Umfange Rechnung getragen, d. h. die Elektronen sind nicht als allein vorhandenes ideales Gas betrachtet, sondern ihre Wechselwirkung mit dem Atomgitter zufolge ihres magnetischen Momentes von der Größe μ_0 wird berücksichtigt. Die Elektronen haben im magnetischen Feld H, falls die Achse ihres Moments in der Richtung des magnetischen Feldes liegt, die potentielle Energie $\mu_0 H$. Durch Berücksichtigung dieser Energie bei der Energieübertragung von Elektronen auf Atome beim Fließen eines elektrischen Stromes ist der große Einfluß des Magnetfeldes auf den elektrischen Widerstand zu verstehen. Bloch hat aber seine Theorie nur für Temperaturen durchgeführt, die sehr groß gegen die charakteristische Temperatur Θ sind und findet, daß $\Delta R:R$ dort proportional H^2 und temperaturunabhängig werden müßte. Auf den bei uns vorliegenden Fall lassen sich daher die von Bloch abgeleiteten Formeln nicht anwenden. Zur theoretischen Erfassung unserer Beobachtungen bedarf es vielmehr einer Erweiterung der Theorie, wobei man insbesondere die Verhältnisse bei starken Feldern und tiefen Temperaturen wird ins Auge fassen müssen, da sich nach Kapitzas und unseren Beobachtungen in diesem Fall eine lineare Beziehung zwischen $\Delta R:R$ und H ergibt und da dort $\frac{dR}{dH}$ wenig temperaturabhängig ist.

1) Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. **47**, 10, 1928.
2) Bloch, Zeitschr. f. Phys. **53**, 216, 1929.

Zusammenfassung.

Es wurden drei Goldwiderstände, darunter zwei Goldeinkristalle größter Reinheit, in magnetischen Feldern bis 13 000 Gauß und bei Temperaturen zwischen 1,3 und $78{,}5^0$ abs. untersucht. Es erweist sich als zweckmäßig, nicht $\Delta R:R$, sondern $\Delta R:R_0$ als Funktion der Feldstärke H zu betrachten, wobei ΔR die Widerstandszunahme durch das Magnetfeld, R und R_0 die Widerstände ohne Magnetfeld bei der Meßtemperatur und bei 0^0 C. sind. Für große Felder, wenigstens für solche Felder, die bis jetzt experimentell hergestellt wurden, ist $\frac{dR}{dH}$ merklich unabhängig von H und von der Temperatur. Um den magnetischen Effekt für verschiedene Metalle mit ihrer Stellung im periodischen System zu vergleichen, wurde in Abweichung von Kapitzas Vorgehen die Größe $V^{-1/3}\frac{d\varrho_H}{dH}$ betrachtet, wobei ϱ_H der spezifische Widerstand bei der charakteristischen Temperatur Θ des Metalls und V das Atomvolumen ist. Es zeigt sich, daß diese Größe in jeder Gruppe des periodischen Systems annähernd konstant ist und von Gruppe zu Gruppe nur etwas variiert. Nur Arsen, Antimon und Wismut sowie die ferromagnetischen Metalle fallen völlig heraus. Ein Vergleich der erhaltenen Resultate mit den neueren Theorien, auch mit der von Bloch, ist nicht möglich, da es einer Erweiterung der Theorie für niedrigere Temperaturen und hohe Feldstärken bedarf.

Digitized by Google

J. Malsch (Köln), Dielektrizitätskonstante und Assoziation. (Nach Versuchen in hohen elektrischen Feldern.)

Nach der Dipoltheorie von P. Debye müssen die D-K.[1]) von Flüssigkeiten, deren Moleküle Dipolstruktur besitzen, bei hohen elektrischen Feldern mit der Feldstärke abnehmen. Im elektrischen Feld werden sich die Dipole in Richtung des Feldes einzustellen bestrebt sein. Bei kleinen Feldern ist die dadurch erzeugte Polarisation proportional der elektrischen Feldstärke. Falls jedoch die Feldstärke hinreichend groß ist, muß einmal der Zustand erreicht werden, bei dem alle Dipole vollkommen gerichtet sind. Dann kann durch eine weitere Steigerung der Feldstärke eine Vergrößerung der Polarisation infolge der Dipoldrehungen nicht mehr erzielt werden, d. h. die D-K. nimmt bei hohen Feldern einen kleineren Wert an als bei niederen Feldern.

Es gelingt nun experimentell nicht, diesen Zustand der elektrischen Sättigung zu erreichen, da hierzu Feldstärken notwendig wären, die weit über den Durchbruchfeldstärken liegen. Jedoch ist der Beginn der elektrischen Sättigung bereits verschiedentlich beobachtet worden. Solange wir es mit Flüssigkeiten zu tun haben, die sehr schlecht leiten (Leitfähigkeit[2]) kleiner als 10^{-12} Ohm^{-1} cm^{-1}), läßt sich der Effekt mit Hilfe einer Schwebungskapazitätsmeßmethode beobachten, indem man an die zu untersuchende Kapazität eine hohe Gleichspannung anlegt, wie es in den Untersuchungen von Herweg[3]), Herweg und Pötzsch[4]) und von Kautzsch[5]) geschehen ist, nachdem schon vor dem Aufkommen der Schwebungsmethode S. Ratnowsky[6]) den Effekt an Benzol-Amylalkoholmischungen mit Hilfe der Nernstschen Brückenmethode quantitativ zu erfassen versucht hat. Indessen gelingt die Beobachtung der Effekte nur bei Substanzen mit relativ kleinen D-K. (hauptsächlich wurde Äthyläther untersucht), bei denen neben der Polarisation infolge der Dipoleinstellungen auch die Polarisation, die von den Elektronen herrührt, einen verhältnismäßig großen Beitrag zur D-K. liefert. Flüssigkeiten mit großen D-K. haben im allgemeinen eine so große Leitfähigkeit, daß bei längerem Einschalten einer höheren Spannung Erwärmungen auftreten, die die Anwendung der Schwebungsmethode unmöglich machen.

Für die Untersuchung gut leitender Substanzen ist als Meßmethode die Einfunkenmethode von M. Wien[1]) besonders geeignet, bei der zur Messung Spannungsstöße, die durch eine einmalige Kondensatorentladung erzeugt werden, benutzt werden. Die hohe Spannung liegt dann nur während einer sehr kurzen Zeit, etwa 10^{-7} bis 10^{-8} Sekunden, an dem Versuchsgefäß. Über die Verwendung dieser Methode zur Kapazitätsmessung und ihre Fehlerquellen ist an anderer Stelle berichtet worden[2]). Selbst bei Leitfähigkeiten von etwa 10^{-6} $Ohm^{-1}cm^{-1}$ werden von der Leitfähigkeit noch keine Fehler in der Kapazitätsmessung verursacht. Diese Methode wurde zunächst zur Messung der Sättigungseffekte bei Wasser, Nitrobenzol und Äthylalkohol benutzt[3]). Es zeigte sich, daß die Effekte außerordentlich klein waren, viel kleiner, als sie nach der einfachen Dipoltheorie zu erwarten wären. Außerdem ergab sich, daß die Effekte nicht etwa, wie theoretisch zu erwarten war, für Flüssigkeiten hoher D-K. besonders groß sind, vielmehr zeigte z. B. Wasser mit der größten D-K. den kleinsten Effekt.

Um die Abhängigkeit des Effektes von der D-K. der Flüssigkeiten näher zu untersuchen, sind inzwischen von H. Gundermann[4]) Messungen mit derselben Methode an einer Reihe von Stoffen vorgenommen worden, deren Ergebnisse zusammen mit den früheren in der Figur wiedergegeben sind. In der Figur ist die relative Änderung $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ als Funktion des Quadrates der elektrischen Feldstärke aufgetragen. Die Geraden der Figur sind so gewonnen, daß für etwa 10 verschiedene Feldstärken die Werte beobachtet wurden. Die so gefundenen Punkte lassen sich dann stets durch eine Gerade verbinden, so daß die maximalen Abweichungen der einzelnen Meßpunkte von der Geraden innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtungsgenauigkeit liegen. Die maximalen Abweichungen der Werte untereinander betragen etwa 2 Promille. Es zeigt also die Figur zunächst, daß die Änderungen der D-K. für alle untersuchten Stoffe proportional dem Quadrate der Feldstärke sind. Nun fordert die Debyesche Theorie in der Tat eine solche quadratische Abhängigkeit, solange die Änderungen der D-K. klein sind. Es können also die bisherigen Meßergebnisse zunächst als eine

1) Für Dielektrizitätskonstante ist immer die Abkürzung D-K. gesetzt.

2) S. z. B. Kautzsch, Physik. Zeitschr. **29**, 112, 1928.

3) J. Herweg, Zeitschr. f. Phys. **3**, 36, 1920.

4) J. Herweg u. W. Pötzsch, Zeitschr. f. Phys. **8**, 1, 1921.

5) F. Kautzsch, Physik. Zeitschr. **29**, 105, 1928.

6) S. Ratnowsky, Verh. d. D. phys. Ges. **15**, 497, 1913.

1) Erstmalige Anwendung: M. Wien, Physik. Zeitschr. **23**, 400, 1922, Verbesserung und ausführliche Beschreibung: J. Malsch u. M. Wien, Ann. d. Phys. **83**, 305, 1927.

2) J. Malsch, Ann. d. Phys. **84**, 841, 1927.

3) J. Malsch, Physik. Zeitschr. **29**, 770, 1928.

4) Die ausführliche Beschreibung und Diskussion der Messungen wird in der demnächst erscheinenden Dissertation von H. Gundermann erfolgen.

Digitized by Google

Tabelle I.

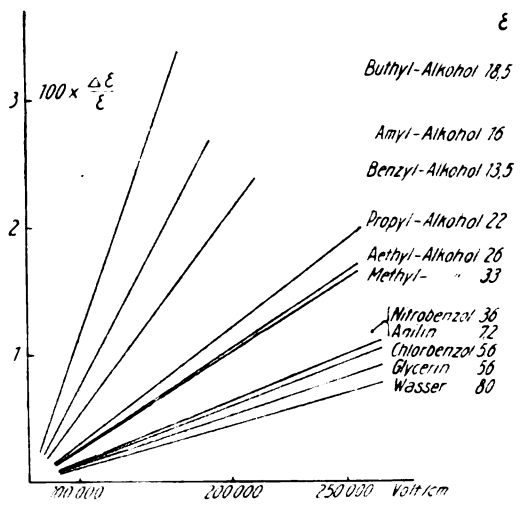
Alkohol	ε	$100\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_{ber.}}$	$100\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_{beob.}}$	$\mu_{ber.}$	$\mu_{beob.}$
Benzyl . . .	13,5	0,3	0,5	1,58	—
n-Amyl . . .	16	0,6	0,75	1,74	(1,85 Williams, 1,76 Lange: *i*-Amyl), (1,83 Lange: Dimethyläthylkarbinol)
n-Buthyl . .	18,5	0,9	1,1	1,64	1,65 (Lange)
n-Propyl . .	22	1,1	0,3	1,50	1,66 (Debye, 1,75 (Stranathan), 1,53 (Lange)
Aethyl . . .	26	2,0	0,25	1,36	1,63 (Williams, 1,74 (Stranathan), 1,72 (Höjendahl)
Methyl . . .	33	2,4	0,25	1,17	1,73 (Höjendahl, 1,64 (Stranathan)

Tabelle II

Substanz	ε	$100\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_{ber.}}$	$100\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_{beob.}}$	$\mu_{ber.}$	$\mu_{beob.}$
Nitrobenzol	36	5,4	0,16	1,72	3,90 (Williams), 3,84 (Lange)
Glyzerin . .	56	17,8	0,14	1,52	—
Wasser . . .	80	13,9	0,11	0,80	1,70 (Williams), 1,87 (Jona)

qualitative Bestätigung der Theorie angesehen werden.

Die absolute quantitative Auswertung der Messungen ist allerdings kompliziert, denn hierzu ist außer einer genauen Kenntnis des Plattenabstandes des Meßkondensators vor allem die Kenntnis der Feldstärke notwendig, die durch



die während der Messung am Versuchskondensator liegende Spannung gegeben ist. Während der Messung ist diese Spannung aber nicht konstant, wirksam ist dagegen eine „mittlere Spannung", die durch die Anfangsspannung am Hauptkondensator des Schwingungskreises und durch den zeitlichen Verlauf der Kondensatorentladung gegeben ist. Ihre Berechnung ist außerordentlich verwickelt, immerhin läßt sie sich genau genug durchführen, um die gemessenen und die nach der Debyeschen Theorie zu erwartenden Werte der Effekte miteinander vergleichen zu können[1]), wenn auch infolge der eben erwähnten Fehler nur ein ziemlich roher Vergleich mit der Theorie angestellt werden kann, zumal da auch die theoretisch berechneten Werte für die Effekte Unsicherheiten enthalten[2]).

Beim Vergleich der beobachteten Effekte mit den theoretisch zu erwartenden ist vor allem zu beachten, daß die Theorie bisher nur entwickelt worden ist unter der Annahme, daß die Moleküle der Flüssigkeiten voneinander vollständig unabhängig sind, d. h. ohne Berücksichtigung von Assoziationserscheinungen[3]). Es kann also nur dann Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment vorhanden sein, wenn die Wirkung der Assoziation auf den Effekt gering ist. Andererseits wird die Differenz zwischen beobachtetem und berechnetem Effekt ein Maß für die Assoziation sein. In der Tabelle I[4]) sind für eine Reihe von Alkoholen

1) Für die oben diskutierten qualitativen Aussagen ist die Kentnnis der Feldstärke nicht erforderlich, denn die Variation der Feldstärke geschieht so, daß die Funkenstrecke des Schwingungskreises verändert wird. Die „mittlere Feldstärke" ist aber der Funkenspannung proportional.

2) Eine ausführliche Diskussion der Genauigkeit der Beobachtungen und Berechnungen wird demnächst erfolgen.

3) D. h. man nimmt an: es hängt die an der Einheitsladung angreifende Kraft $\mathfrak{F}$ mit der Feldstärke $\mathfrak{E}$ und der Polarisation $\mathfrak{P}$ zusammen durch: $\mathfrak{F} = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$.

4) Lit. zu Tabelle I u. II s. P. Debye, Polare Molekeln, 1929 und Stranathan, Phys. Rev. **31**, 670, 1928.

Digitized by Google

die beobachteten und berechneten Effekte zusammengestellt[1]). Man sieht, daß für Alkohole mit kleinen D-K. (Benzyl, Amyl, Buthyl-Alkohol) größenordnungsmäßige Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment vorhanden ist. Die beobachteten Werte scheinen hier sogar höher zu liegen als die berechneten. Der Grund hierfür kann aber sehr gut in der fehlerhaften Berechnung der Feldstärken liegen. Bei den Alkoholen mit größerer D-K. treten jedoch Unterschiede zwischen beobachteten und theoretischen Werten auf, die um so größer werden, je größer die D-K. des Alkoholes ist. Dasselbe Verhalten zeigen die in Tabelle II zusammengestellten Substanzen. Hier sind die Unterschiede zwischen beobachteten und berechneten Werten noch größer, z. B. ergibt sich für Wasser der theoretische Wert um zwei Größenordnungen kleiner als der beobachtete. (Für die Flüssigkeiten mit kleiner D-K. ist der Vergleich noch nicht durchgeführt worden, da die bisherigen Beobachtungen hierzu noch nicht ausreichen. Der Absolutwert der Effekte ist hier sehr klein und infolgedessen unsicher.)

In den letzten beiden Spalten der Tabellen sind die auf Grund der einfachen Debyeschen Theorie berechneten[2]) und die in verdünnten Lösungen oder bei Gasen (d. h. ohne Assoziation) beobachteten Werte für die Dipolmomente angegeben. Man sieht, daß Abweichungen zwischen theoretischem und beobachtetem Dipolmoment in derselben Weise auftreten, wie beim Spannungseffekt. Die Berechnung liefert annähernd die richtigen Werte für die Flüssigkeiten mit kleiner D-K., die Unterschiede zwischen Beobachtung und Berechnung werden am größten für die Stoffe, für die auch beim Spannungseffekt die größten Differenzen auftreten.

Dieses Verhalten des Dipolmomentes macht es besonders wahrscheinlich, daß als Ursache der Unterschiede zwischen Beobachtung und Berechnung Assoziationserscheinungen zu erblicken sind. Vielleicht können die Messungen in starken Feldern und insbesondere ihre Erweiterung auf Mischungen und Beobachtung der Temperaturabhängigkeit der Theorie einen Anhaltspunkt geben, der es ermöglicht, Rückschlüsse auf die Größe des inneren Feldes in assoziierten Flüssigkeiten zu ziehen[3]).

1) Zur Berechnung vgl.: Ann. d. Phys. **84**, 874, 1927, Formel (12b), wo auch die Originalliteratur angegeben ist.

2) Berechnet nach Formel (11), Ann. d. Phys. **84**, 874, 1927.

3) Siehe P. Debye, Polare Molekeln, S. 128, 1929.

W. Schottky und W. Deutschmann (Berlin-Siemensstadt), Zum Mechanismus der Richtwirkung in Kupferoxydulgleichrichtern.

A. Einleitung.

Der Kupferoxydulgleichrichter, in Hunderttausenden von Exemplaren in der Rundfunk- und Signaltechnik, gelegentlich auch schon in der Starkstromtechnik angewandt, ist für den Physiker noch heute ein so gut wie ungelöstes Rätsel. Sein Entdecker, L. O. Grondahl[1]), weist darauf hin, daß die von Schottky[2]) gegebene Theorie der Kristalldetektoren auf ihn kaum anwendbar sei; Grondahl geht davon aus, daß Kupfer eine größere Elektronenaustrittsarbeit besitzt als Cu_2O und glaubt deshalb, daß, unter der Einwirkung einer Schottkyschen „distanzwahrenden Schicht" die Elektronen leichter vom Cu_2O zum Cu übergehen würden als umgekehrt, entgegen dem Befund. Es müsse also eine andere Vorstellung zugrunde gelegt werden; man werde annehmen können, daß, ohne angelegte Spannung, die Elektronen bis zu einem gewissen Grade vom Cu nach dem Cu_2O überquellen und dort eine räumlich verteilte Ladung bilden. Je nachdem das Konzentrationsgefälle der Elektronen in Richtung oder gegen die Richtung des Feldes wirkt, sollen große oder kleine Ströme fließen.

Diese Erklärung ist wenig einleuchtend, und so hat es nicht an weiteren Erklärungsversuchen gefehlt. Es ist auf elektrolytische Deutungen in verschiedener Form zurückgegriffen worden, obwohl Grondahl selbst schon eine Anzahl von Gründen erörtert, die beim Cu_2O-Gleichrichter gegen die Anwendung dieser bei anderen Gleichrichtern wohl fundierten Vorstellung sprechen. Andere Forscher nehmen an, daß der Richteffekt bei den meisten Detektoren und so auch beim Oxydulgleichrichter durch eine Spitzenwirkung zu erklären sein; auch Hypothesen, die die Richtwirkung in das Oxydul selbst verlegen, sind aufgestellt worden und ebenso solche, die mit der Kristallorientierung im Kupfer und Oxydul und dadurch bedingter gegenseitiger Anpassung oder Nichtanpassung der Leitfähigkeiten operieren. Endlich behauptet sich noch die Theorie der verschiedenen Austrittsarbeiten und distanzwahrenden Schicht; geht man nämlich von der lichtelektrischen Grenzwellenlänge des Cu_2O aus, die von V. P. Barton[3]) zu 2570 Å ermittelt wurde, so ergibt sich eine Austrittsarbeit von etwa 4,8 Volt, also eine etwas größere als die des Kupfers, die von A. Goetz[4]) zu etwa

1) Science **36**, 306, 1926; Journ. Am. Inst. El. Eng. **46**, 215, 1927.

2) Zeitschr. f. Phys. **14**, 87 ff., 1923.

3) Phys. Rev. **23**, 337, 1924.

4) Zeitschr. f. Phys. **42**, 329 und **43**, 531, 192-

Digitized by Google

4,4 V festgestellt wurde. Dann ist aber der Sinn der Detektorwirkung richtig, obgleich sich ihre Größe bei den geringen Unterschieden dieser Austrittsarbeiten schwer verstehen läßt.

Fast allen aufgestellten Erklärungsversuchen ist gemeinsam, daß sie von der Wirkung einer besonderen Sperrschicht von sehr geringer Dicke ausgehen. Daß eine solche vorhanden ist, und zwar praktisch ausschließlich an der Grenze von Mutterkupfer und Oxydul, gibt schon Grondahl an, und wir konnten es für die Sperrichtung durch statische Sondenmessungen bestätigen[1]), bei denen der Potentialverlauf in der Nähe einer begrenzten, auf das Cu_2O aufgebrachten Gegenelektrode untersucht wurde. Im Einklang mit diesen statischen Messungen steht die aus der Praxis bekannte Tatsache, daß sich die Oxydulgleichrichter gegen Wechselstrom etwa wie mit Verlust behaftete Kondensatoren verhalten. Der Zweck der folgenden Messungen sollte sein, die Größe dieser Kapazitäten bei den verschiedensten Gleichstromspannungen und Temperaturen zu bestimmen, wobei wir hofften, auf diese Weise bündige Schlüsse auf die Dicke der wirksamen Sperrschicht ziehen zu können. Gleichzeitig sollten die Abhängigkeiten von Vorspannung und Temperatur dazu dienen, die bisherigen Erklärungsversuche erneut einer Kritik zu unterziehen.

B. Messungen.

Die zu den Untersuchungen benutzte Gleichrichterlamelle bestand aus einer gelochten Kupferscheibe von 1 mm Dicke, deren Außendurchmesser 40 mm und deren Innendurchmesser 15 mm betrug. Sie war auf der einen Seite mit einer Kupferoxydulschicht bedeckt, deren Oberfläche zur Herstellung einer innig berührenden Gegenelektrode mit Zink gespritzt war. Eine ebenfalls zinkgespritzte Kupferscheibe, welche an die erste angepreßt war, diente zur Stromzuführung.

Es wurde zunächst die Gleichstromcharakteristik bei Zimmertemperatur aufgenommen (Fig. 1). Legt man, beispielsweise im Nullpunkt, eine Tangente an diese Kurve, so erhält man aus der Neigung dieser Tangente den Gleichstromwiderstand der Lamelle bei der Vorspannung 0 zu 52 Ohm, was mit den späteren Wechselstrommessungen gut übereinstimmt.

Die Wechselstrommessungen erfolgten bei positiven und negativen Vorspannungen sowie bei Temperaturen zwischen + 20 und — 73°. Sie erstrecken sich auf einen Frequenzbereich von 800 bis 2500 Hertz und wurden in einer Brückenschaltung (Fig. 2) vorgenommen. Parallel zur Stromquelle lag ein gegen den Brückenscheinwiderstand sehr kleiner Widerstand $W_5 = 0{,}4$ Ohm. Dadurch wird erreicht, daß die an der Brücke liegende Wechselspannung leicht auf dem konstanten Wert 40 mV gehalten werden kann. W_1 und W_4 sind zwei gleiche Widerstände von je

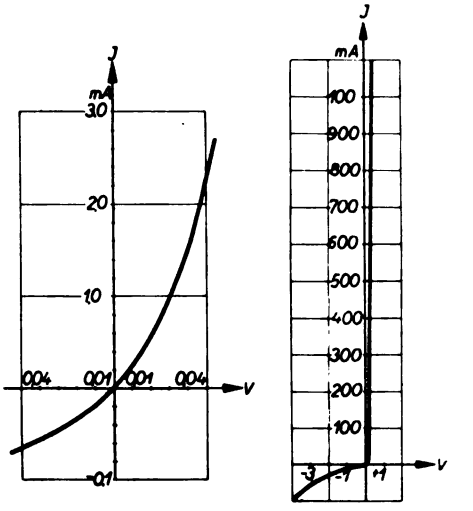


Fig. 1. Gleichstromcharakteristik einer Cu_2O-Lamelle bei Zimmertemperatur.

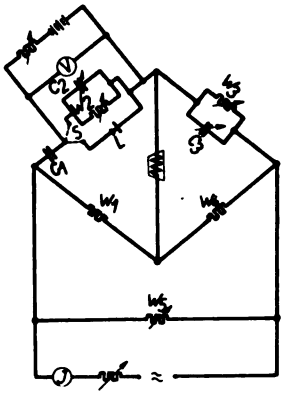


Fig. 2. Meßbrücke zur Scheinwiderstandsbestimmung.

500 Ohm, C_1 ist ein Sperrkondensator von 8 μ F. Mit Hilfe des Schalters S wird zunächst die Lamelle L eingeschaltet und an eine bestimmte, einstellbare Vorspannung V gelegt. Darauf wird mit Hilfe von W_3 und C_3 die Brücke abgeglichen; dann wird in der anderen Stellung des Schalters S die Kombination $W_2 - C_2$ an Stelle der Lamelle L eingeschaltet und W_2 bzw. C_2 solange verändert, bis wieder Gleichgewicht herrscht. Es handelt sich also um eine Substitutionsmethode. Aus den gemessenen Werten von W_2 und C_2 wird der Scheinwiderstand der

1) Ausgeführt von Herrn Dr. Störmer im Forschungslaboratorium des Siemenskonzerns.

Digitized by Google

Tabelle I. $t = 20^0$.

ω	$V=-5$		-2		-1		$-0{,}5$		$-0{,}2$		0		$+0{,}04$		0,06	
	R	I	R	I	R	I	R	I	R	I	R	I	R	I	R	I
5000	55,9	3,80	106,6	8,3	149,3	20,2	180,0	36,6	179,4	43,2	53,3	4,6	19,6	0,65	10,1	0,18
7000	49,6	2,07	105,1	11,4	146,7	28,1	171,3	47,5	169,7	57,0	52,9	6,3	19,5	0,86	10,1	0,23
10000	49,4	2,85	101,8	15,3	140,1	38,3	159,2	63,4	153,2	73,4	52,2	8,6	22,5	2,56	10,09	0,37
13000	48,7	3,56	98,9	19,2	132,0	45,9	145,1	75,0	135,6	84,0	51,3	10,9	19,4	1,72	10,08	0,46
16000	47,1	4,23	96,8	23,2	125,0	53,4	130,9	83,0	118,6	90,2	50,1	13,0	19,4	2,03	10,17	0,58

Lamelle, getrennt nach reellem und imaginärem Anteil, berechnet. Er gilt dann für die Wechselspannung 20 mV, da die Brücke gleicharmig ist und der Spannungsabfall an dem Sperrkondensator vernachlässigt werden kann. Die erhaltenen Werte wurden in einem rechtwinkligen Koordinatensystem eingetragen, wobei der reelle Anteil auf der Abszissenachse, der imaginäre auf der Ordinatenachse abgegriffen wurde.

Die Meßpunkte, die bei derselben Temperatur und Vorspannung, jedoch bei verschiedenen Frequenzen aufgenommen wurden, liegen durchweg mit sehr guter Übereinstimmung auf Halbkreisen, deren Mittelpunkt auf der reellen Achse liegt.

Tab. I gibt die bei 20^0 gemessenen Scheinwiderstände, getrennt nach reellem und imaginärem Anteil (R bzw. J), und zwar bei verschiedenen Kreisfrequenzen ω und Gleichstrom-Vorspannungen V.

Außerdem wurde ein Meßpunkt bei -10 V Vorspannung und $\omega = 10\,000$ aufgenommen, der den reellen Wert 16,2 und den imaginären Wert $-0{,}16$ ergab. In Fig. 3 sind die durch die Meßpunkte gelegten Kreise eingezeichnet. Bei einigen Kreisen sind die Meßpunkte selber mit eingetragen, um eine Vorstellung von der Genauigkeit zu geben, mit der die Punkte einem Kreise zugeordnet werden können. Die Kurvenpunkte fangen bei negativen Vorspannungen mit kleinen Koordinatenwerten an, wachsen bis zu verhältnismäßig großen Werten bis zu einem Maximum bei etwa $-0{,}3$ Volt und schrumpfen dann sehr stark zusammen; bei $+0{,}08$ Volt Vorspannung sind die Meßwerte bereits so klein, daß ihre Messung Schwierigkeiten bereitet.

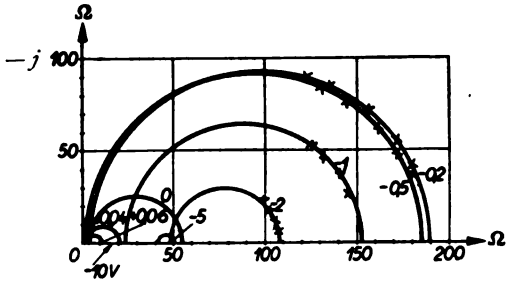


Fig. 3. Scheinwiderstandsdiagramm bei 20^0.

Eine zweite Meßreihe wurde bei einer Temperatur von rund -3^0 aufgenommen, und zwar mit der Vorspannung 0 bei der Temperatur $-3{,}6^0$, mit der Vorspannung $-0{,}5$ bei $-2{,}8^0$ und mit der Vorspannung -2 Volt ebenfalls bei $-2{,}8^0$ (vgl. Tab. II und Fig. 4).

Tabelle II. $t = -3^0$

ω	$V=-2$		$-0{,}5$		0	
	R	I	R	I	R	I
5000	132	14,6	378	200	228	89
7000	132,5	19,6	315	230	203	109
10000	132	27,4	232	240	165	126
13000	129	34,6	172	230	133	130
16000	125,4	41,7	129	210	105	126

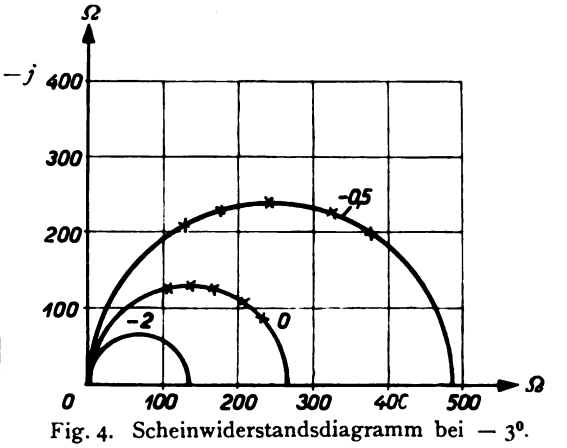


Fig. 4. Scheinwiderstandsdiagramm bei -3^0.

Eine weitere Serie von Messungen wurde bei etwa -18^0 mit den Vorspannungen -2; $-0{,}5$; 0 und $+0{,}1$ Volt aufgenommen (vgl. Tab. III und Fig. 5).

Tabelle III. $t = -18^0$

ω	$V=-2$		$-0{,}5$		0		$+0{,}1$	
	R	I	R	I	R	I	R	I
5000	297	72	450	344	320	222	48,3	4,1
7000	280	93	322	365	245	236	48,0	5,6
10000	259	124	217	325	164	223	47,5	7,8
13000	231	144	147	284	114	200	46,7	9,9
16000	202	153	106	249	83	178	45,7	11,7

Digitized by Google

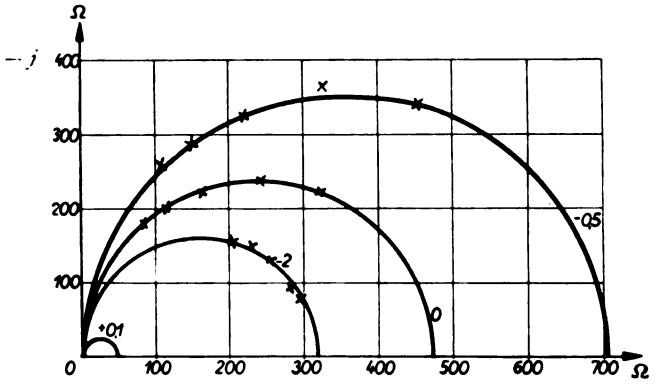


Fig. 5. Scheinwiderstandsdiagramm bei — 18°.

Bei — 24° wurde außerdem eine Meßreihe mit o Volt Vorspannung durchgeführt (Tab. IV und Fig. 6).

Tabelle IV. $t = -24^0$

ω	$V = 0$	
	R	I
5000	344	328
7000	245	315
10000	149	269
13000	101	230
16000	69	193

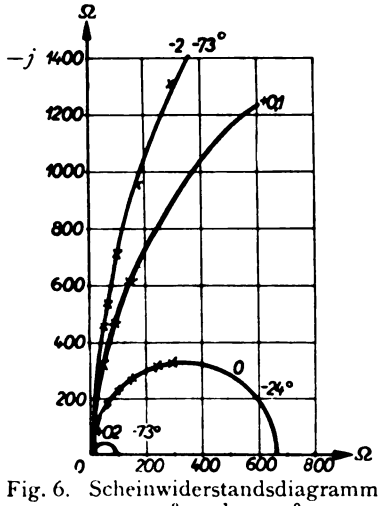


Fig. 6. Scheinwiderstandsdiagramm bei — 24° und — 73°.

Schließlich wurde eine größere Meßreihe bei — 73° mit verschiedenen Vorspannungen aufgenommen, deren Ergebnisse sich in Tab. V und ebenfalls in Fig. 6 finden, wo aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die Kreise für — 2, + 0,1 und + 0,2 Volt eingezeichnet sind.

Die Messungen bei — 3° zeigen qualitativ ein ähnliches Verhalten wie die bei Zimmertemperatur (20°), nur daß die Meßwerte im allgemeinen etwa 3—5 mal höher sind und die Kreise näher dem Anfangspunkt ansetzen. In ähnlicher Weise stellen sich die Messungen bei — 18° dar (Fig. 5). Hier wurde noch bei + 0,1 Volt gemessen.

Bei der tiefsten Temperatur liegen die Meßwerte bereits erheblich höher als bei den anderen Temperaturen, lassen sich aber gleichwohl mit guter Annäherung als Halbkreise darstellen, die sehr nahe dem Anfangspunkt ansetzen. Hier konnte noch bei + 0,2 Volt gemessen werden.

Es fragt sich nun, wie diese Meßresultate zu deuten sind. Für Meßwerte, die auf einem gegen den Anfangspunkt verschobenen Halbkreis liegen, lassen sich zwei vollständig gleichberechtigte Ersatzschaltbilder angeben (Fig. 7). Das eine

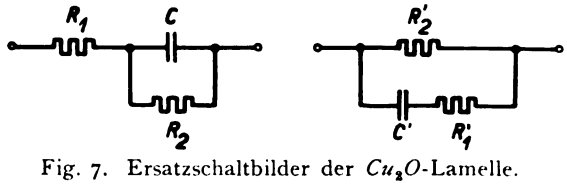


Fig. 7. Ersatzschaltbilder der Cu_2O-Lamelle.

besteht aus einem Widerstand R_1 in Reihe mit einem Kondensator C mit einem Ableitungswiderstand R_2. Das zweite Ersatzschaltbild ist ein Widerstand R_2', dem eine Reihenschaltung von Kondensator C' und Widerstand R_2' parallel liegt[1]). Werten wir die Meßresultate zunächst nach dem ersten Ersatzschaltbild aus, so erhalten wir die Werte der Tab. VI, Spalte 3—5.

Für R_1, also denjenigen Widerstand, der sozusagen einer halbleitenden Schicht entsprechen würde, die der eigentlich wirksamen Schicht vorgeschaltet ist, erhalten wir einen ziemlich merkwürdigen Verlauf. Fig. 8 zeigt den Verlauf von R_1 in Abhängigkeit von der Vorspannung bei Zimmertemperatur. Zunächst ist ein flaches Maximum bei etwa — 3 Volt Vorspannung vor-

Tabelle V. $t = -73^0$.

ω	$V = -2$		$-0{,}2$		0		$+0{,}1$		$+0{,}2$	
	R	I	R	I	R	I	R	I	R	I
5000	293	1300	65,7	817	59,1	708	135,6	604	81,8	12.7
7000	169	954	42,9	587	39,6	509	78,6	443	80,5	16.6
10000	93,5	659	30,9	415	28,7	360	46,5	316	77.8	22.3
13000	61,5	526	23,8	321	22,0	279	32.4	246	73,8	27.8
16000	48.1	429	22,2	263	20,4	228	26,8	201	69.2	31,9

1) Auf die Äquivalenz dieser beiden Ersatzschaltbilder hat zum ersten Male Zobel hingewiesen (Bell. Sy. T. J. 7, 1928).

Digitized by Google

Tabelle VI.

t	V	R_1	R_2	C	R_1'	R_2'	C'
	− 5	41,9	8,6	4,9	246	50,2	0,142
	− 2	48,8	58,4	0,547	89,6	107,2	0,162
	− 1	23,5	129	0,253	27,8	152,5	0,181
+ 20°	− 0,5	3,0	182	0,223	3,0	185	0,216
	− 0,2	4,0	186	0,267	4,1	190	0,256
	0	3,8	50	0,364	4,1	53,8	0,314
	+ 0,04	2,8	16,8	0,45	3,3	19,6	0,330
	+ 0,06	2,7	7,4	0,65	3,7	10,1	0,349
	− 2	2,5	132	0,165	2,5	134,5	0,159
− 3°	− 0,5	5	482	0,220	5,1	487	0,216
	0	5	260	0,304	5,1	265	0,293
	− 2	2	316	0,152	2,0	318	0,150
− 18°	− 0,5	2	708	0,213	2,0	710	0,212
	0	3	474	0,294	3,0	477	0,291
	+ 0,1	1,2	476	0 355	1,2	48,8	0,338
− 24°	0	5	660	0,29	5,0	665	0,286
	− 2	17	6200	0,149	17	6200	0,149
	− 0,2	16	13000	0,244	16	13000	0,244
− 73°	0	14	10000	0,281	14	10000	0,281
	+ 0,1	12	3200	0,319	12	3200	0,319
	+ 0,2	1	83	0,376	1	84	0,366

handen, dann eine deutliche Anomalie bei etwa — 0,5 Volt Vorspannung. Bei tiefen Temperaturen ist der Wert von R_1 sehr klein und nur sehr ungenau zu bestimmen; er ist daher in Fig. 8 nicht eingezeichnet. Einen wesentlich anderen Verlauf zeigt der Ableitungswiderstand, der in Fig. 9 als Funktion der Vorspannung bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen ist; er zeigt bei — 0,3 Volt ein deutliches Maximum, das mit der Größe der vorher gezeigten Kreise zusammenhängt, und fällt bei positiven Vorspannungen rapide ab. Schließlich zeigt Fig. 10 die wirksame Kapazität C. Sie strebt bei positiven Vorspannungen sehr großen Werten zu und zeigt bei Zimmertemperatur ein sehr merkwürdiges Minimum bei etwa — 6 Volt Vorspannung.

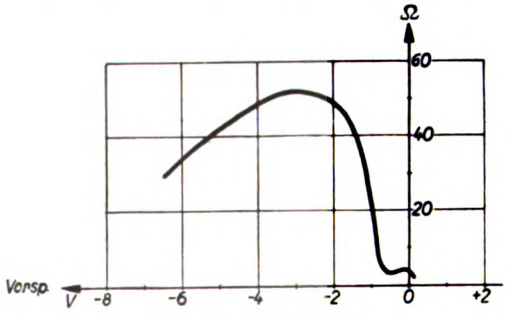


Fig. 8. R_1 bei 20°.

Es scheint demnach, als ob bei positiven Vorspannungen die wirksame Schicht näher an die Grenzschicht wandert, abgesehen von der besprochenen Anomalie bei Zimmertemperatur.

Obwohl es nahe liegt, das soeben erwähnte Schaltbild zu wählen, also eine Kapazität mit Ableitung und Vorwiderstand anzunehmen, ist es doch von Interesse, das zweite formal gleich-

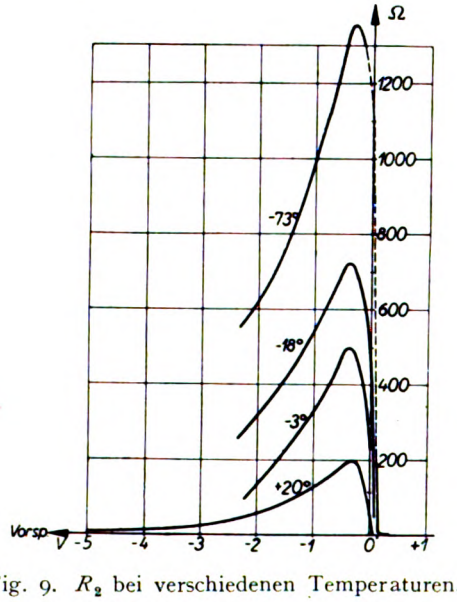


Fig. 9. R_2 bei verschiedenen Temperaturen.

berechtigte Ersatzschaltbild zu betrachten. Die Umrechnung auf die „gestrichenen" Werte

Digitized by Google

finden sich in Spalte 6 bis 8 der Tab. VI. Fig. 11 zeigt den Verlauf von R_1' bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit von der Vorspannung. Hier geht R_1' monoton herunter, die Anomalie bei $-0{,}5$ Volt bleibt bestehen. Der Verlauf von R_2' ist sehr ähnlich dem von R_2 (Fig. 12). Die Anomalie für C bei Zimmertemperatur verschwindet jedoch (Fig. 13) vollständig, wenn wir C' betrachten. Wir erhalten dann einen vollständig glatten Verlauf der Kapazität in Abhängigkeit von der Vorspannung mit dem bemerkenswerten Resultat, daß die Kapazität praktisch unabhängig von der Temperatur ist und bei größeren Sperrspannungen einem Grenzwert zustrebt, der auch von der Vorspannung unabhängig ist.

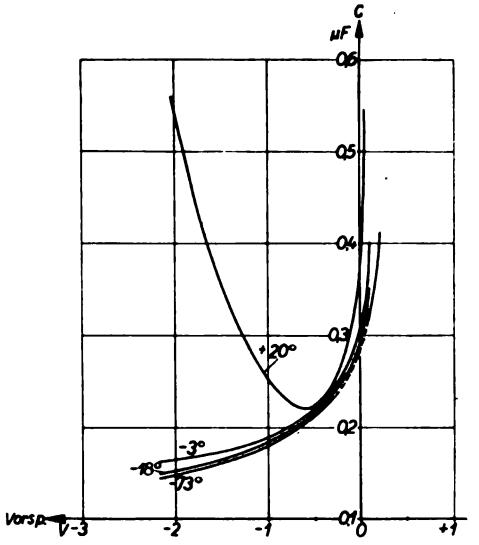


Fig. 10. C bei verschiedenen Temperaturen.

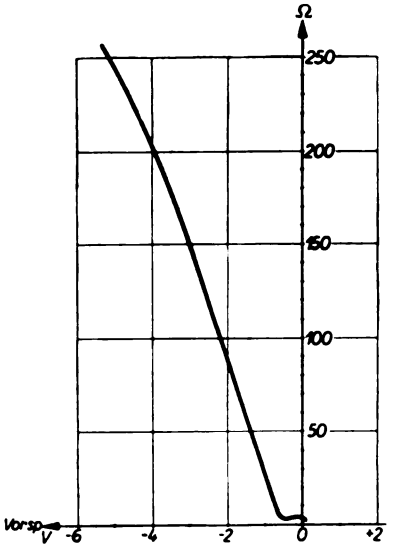


Fig. 11. R_1' bei 20°.

Vor einer weiteren Diskussion dürfte es von Interesse sein, sich zu überlegen, ob ein Dielektrikum mit Nachwirkung für das Gesamtbild der der gefundenen Effekte verantwortlich gemacht werden kann. Ein Kondensator mit reiner Nachwirkung, d. h. mit Wechselstromverlusten, aber ohne Gleichstromverluste, kann als Kondensator C dargestellt werden, dem ein Widerstand $R_1 : \omega$ parallel liegt. Das Diagramm für eine solche Kombination ist eine Gerade durch den Koordinatenanfangspunkt. Hat ein solcher Kondensator außerdem noch eine Gleich-

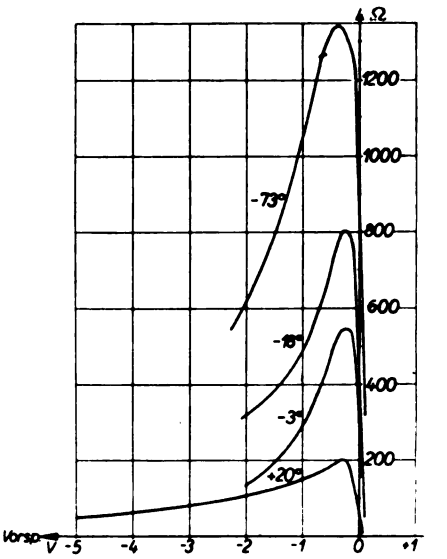


Fig. 12. R_2' bei verschiedenen Temperaturen.

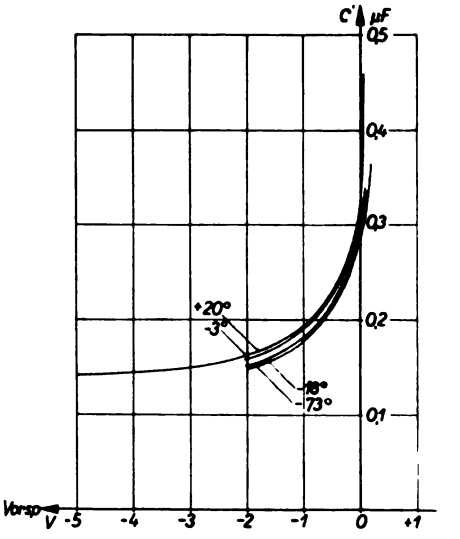


Fig. 13. C' bei verschiedenen Temperaturen.

Digitized by Google

stromableitung, liegt ihm also ein Widerstand R_2 parallel, so ergibt sich ein Kreisbogenstück durch den Anfangspunkt, dessen Mittelpunkt unterhalb der Abszissenachse liegt. Wenn unsere Kurven mit großer Genauigkeit Halbkreise sind, so heißt das, daß eine dielektrische Nachwirkung, wenn überhaupt vorhanden, hier nur von ganz unbedeutender Größe sein kann.

C. Diskussion der Meßergebnisse.

Im Anschluß an die eingangs entwickelte Fragestellung besprechen wir zunächst die Absolutgröße der gefundenen Kapazität, die sich ja bei den beiden verwendeten Ersatzschemata von gleicher Größenordnung ergibt, und zwar, einigermaßen unabhängig von der Temperatur, bei der Vorspannung o zu etwa $0{,}3\,\mu$F. Bei einer wirksamen Fläche von 11 cm² und nach Umrechnung in Zentimeter ergibt das eine Kapazität c von etwa 25 000 cm pro cm². Ist D die Dielektrizitätskonstante der Grenzschicht, h der Plattenabstand eines Kondensators von äquivalenter Schichtdicke, so errechnet sich h aus der Beziehung:

$$c = \frac{D \cdot f}{4\pi h}. \qquad (1)$$

Hierbei bedeutet f einen Flächenfaktor, der angibt, wie groß die als Sperrschicht in Betracht kommende Fläche im Verhältnis zur mittleren Grenzschichtfläche ist; dieser Faktor kann größer als 1 sein, wenn die Grenzfläche eine erhebliche mikroskopische Rauhigkeit aufweist; er kann aber auch kleiner als 1 sein, wenn die Oxydulschicht nur teilweise fest auf der Kupferfläche aufsitzt. Aus (1) berechnet sich h zu:

$$h = \frac{D \cdot f}{4\pi c} \qquad (2)$$

oder, mit Einsetzung des obigen Wertes für c:

$$h = 3{,}3 \cdot 10^{-6} \cdot D \cdot f \,\text{cm}. \qquad (3)$$

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten des Kupferoxyduls steht noch aus; in Analogie zu ähnlichen Verbindungen, die untersucht worden sind, wird man jedoch wohl etwa mit der Größenordnung 10 rechnen können[1]). Hiernach würde sein:

$$h = 3 \cdot 10^{-5} \cdot f \,\text{cm}. \qquad (4)$$

Nach dem mikroskopischen Befund und aus sonstigen Gründen ist anzunehmen, daß f wesentlich kleiner als 1 ist; leider fehlen bisher noch die nötigen Daten für eine genaue Bestimmung. Läßt man für f das Intervall zwischen 1/10 und 1/1000 zu, so ergeben sich also effektive Abstände von etwa $3 \cdot 10^{-6}$ bis $3 \cdot 10^{-8}$ cm oder von 100 Atomabständen bis zu einem Atomabstand, d. h. man muß annehmen, daß sich bei der Vorspannung Null die Schwerpunkte der überlagerten Wechselstromladungen auf diese Entfernung einander nähern. Bei stark negativer Vorspannung erhöhen sich diese Abstände etwa um das doppelte, bei positiver Vorspannung werden sie erheblich kleiner. Im ganzen kann man sagen, daß der Befund weder sicher dafür noch dagegen spricht, daß wir es hier mit einer erzwungenen Elektronenentladung zu tun haben, bei der eine Zwischenschicht von nur atomarer Dicke vorhanden ist.

Anders ist es aber, wenn wir die sonstigen charakteristischen Züge betrachten, die unsere Meßergebnisse aufweisen. Zunächst steht die außerordentlich starke Temperaturabhängigkeit der gemessenen Größen nicht im Einklang mit dem Mechanismus der erzwungenen Elektronenentladung, von der wir wissen, daß sie nur sehr wenig von der Temperatur beeinflußt wird; zumindest sind bei dieser Entladungsart die Stromerhöhungen, die sich durch Verdoppelung der Feldstärke ergeben, von ganz anderer Größenordnung als die, die sich etwa durch 10 oder 20° Temperaturänderung ergeben. Im Gegensatz hierzu fällt bei den gemessenen Scheinwiderständen, deren Größe im wesentlichen durch R_2 bzw. R_2' gegeben ist, die außerordentlich starke Temperaturabhängigkeit[1]) und, wenigstens in der Sperrichtung, die relativ geringe Feldstärkenabhängigkeit auf; von einer einigermaßen ausgeprägten Grenzfeldstärke, die die vollkommene Überwindung der Austrittsarbeit in der Sperrrichtung anzeigt, ist bei keiner der Kurven Fig. 9 oder 12 etwas zu entdecken.

Dagegen möchten wir auf einen bemerkenswerten Zusammenhang im Temperaturgang hinweisen, der zwischen dem Sperrwiderstand R_2 und dem von Baedeker[2]) bestimmten spezifischen Widerstand des Oxyduls selbst besteht. In beiden Fällen haben wir einen starken Anstieg der Widerstände mit sinkender Temperatur, und wenn auch der Temperaturkoeffizient nicht der gleiche ist — bei R_2 ist er ja von der Vorspannung abhängig —, so ergibt sich doch die gleiche Größenordnung.

1) Nach inzwischen im Zentrallabor. der Siemens u. Halske A.-G. durchgeführten Messungen der Herren Dr. Grösser und Lennertz ist der Wert von D bei $T = 180°$ abs. gleich 12 ± 1. Bei dem bekannten geringen Temperaturgang der Dielektrizitätskonstanten fester Körper wird man diesen Wert auch noch für Zimmertemperatur als gültig ansehen dürfen.

1) Vgl. hierzu auch die Arbeit von H. Kost. Leitfähigkeitsänderungen von Kupferoxydul, Zeitschr. f. Phys. **54**, 367, 1929.

2) K. Baedeker, Ann. d. Phys. **22**, 763, 1907.

Digitized by Google

Auch die starke Abhängigkeit der Kapazität von der Vorspannung scheint uns nicht im Einklang mit dem Mechanismus der kalten Elektronenentladung zu stehen. Alle diese Befunde scheinen uns vielmehr darauf hinzudeuten, daß wir es bei dem Leitungsmechanismus in der Sperrschicht mit einem Vorgang zu tun haben, der mit den Leitungsvorgängen im massiven Kupferoxydul irgendwie verwandt ist; allerdings müssen in der Grenzschicht gewisse Abänderungen dieses Leitungsmechanismus vorliegen, die für die starke Erhöhung des Widerstandes in der Sperrichtung verantwortlich sind. Man kann sich vielleicht die Vorstellung bilden, daß die Anwesenheit überschüssiger Elektronen in der Grenzschicht die Leitfähigkeit stark herabsetzt, indem gewissermaßen die für die Leitungselektronen verfügbaren Stellen durch statische Elektronenraumladungen besetzt werden und damit der Durchgang für die Leitungselektronen verstopft wird[1]). Die Anlegung eines negativen Potentials an die Gegenelektrode (Zinkelektrode) würde sich hierbei, da an der Grenze Zn/Cu_2O und im Cu_2O selbst fast kein Spannungsabfall eintritt, als Aufspeicherung einer starken negativen Gesamtladung im Kupferoxydul unmittelbar vor der Fläche des Mutterkupfers auswirken; wird dagegen ein positives Potential angelegt, so genügt schon ein Spannungsabfall von etwa 0,2 Volt unmittelbar am Mutterkupfer, um die anscheinend im Nullzustand vorhandene negative Ladung zu kompensieren, und bei hoher Vorspannung ist die Hemmung durch überschüssige Elektronen vollständig beseitigt.

Es ist beabsichtigt, diese Vorstellung durch direktere Versuche nachzuprüfen, über deren Ergebnis an anderer Stelle berichtet werden soll.

Diskussion.

Herr Zenneck (München): 1. Ich würde dankbar sein, wenn ich über die Methode der Sondenmessung Näheres erfahren könnte.

2. In meinem Institut sind seit einiger Zeit ebenfalls Untersuchungen über die Trockengleichrichter im Gange. Dabei hat sich unter anderem herausgestellt, daß der Gleichrichter, der wohl meist die Anordnung $Cu—Cu_2O—Pb$ hat, ungefähr ebenso gute Gleichrichtung ergibt, wenn man die Bleischeibe durch eine Cu-Folie ersetzt. Der Gleichrichter hat dann die scheinbar unsinnige Zusammensetzung $Cu(Cu_2O)Cu$. Die erforderliche Unsymmetrie kommt aber dadurch zustande, daß das eine Cu die Kupferfolie ist, die gegen das Cu_2O nur angepreßt ist, während das andere Cu die Kupferplatte ist, auf der das Cu_2O durch Oxydation gebildet wurde. Für den Stromdurchgang bedeutet dies gerade den wesentlichen Unterschied.

Zu 1. Herr Schottky: Ich möchte Herrn Dr. Störmer, der diese Messungen ausgeführt hat, bitten, selbst die Methode zu erläutern.

Herr Störmer: Auf die Oberfläche des Kupferoxyduls wurde eine scharf begrenzte, gut haftende Elektrode aufgebracht. Zwischen dieser Elektrode und dem Mutterkupfer lag eine Spannung von etwa 2 Volt in der Sperrichtung (obere Elektrode negativ gegen Mutterkupfer). Mit einer nadelartigen Sonde wurde dann elektrometrisch die Spannungsverteilung auf der Oberfläche des Oxyduls in der Nähe der Elektrodengrenze festgestellt. Wäre der Potentialabfall in der Sperrichtung über die ganze Oxydulschicht verteilt gewesen oder an der Grenzfläche zwischen Oxydul und oberer Elektrode aufgetreten, so hätte in einer Entfernung von der Elektrodengrenze, die mit der Oxydulschichtdicke (ca. $^1/_{10}$ mm) vergleichbar ist, bereits praktisch das Potential des Mutterkupfers, also ein Potentialunterschied von 2 Volt gegen die obere Elektrode gemessen werden müssen. Es stellte sich jedoch heraus, daß der Potentialunterschied in $^1/_2$ mm Entfernung erst etwa 0,3 Volt, in 4 mm Entfernung etwa 1 Volt war. Dadurch ist nachgewiesen, daß der Sperrwiderstand praktisch nur an der Grenze von Mutterkupfer und Oxydul liegen kann.

Zu 2. Herr Schottky: Die von Herrn Zenneck für angepreßte Kupferfolien gemachte Feststellung gilt sogar für Kupferüberzüge, die durch Reduktion der Oberseite des Kupferoxyduls gewonnen sind, also Überzüge, die eine denkbar innige Verbindung mit dem Kupferoxydul besitzen. Auf dieser Tatsache sind gewisse im Handel befindliche Oxydulgleichrichter aufgebaut. Der Grund, weshalb die Art des Kontaktes von Kupfer und Kupferoxydul eine so ausschlaggebende Bedeutung für das Auftreten einer Sperrwirkung hat, ist bis jetzt noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt. Es bieten sich jedoch verschiedene Erklärungsmöglichkeiten, die mit der versuchsweise von uns eingeführten Hypothese einer Leitfähigkeitsbeeinflussung durch überschüssige Elektronen der Grenzschicht nicht im Widerspruch stehen.

1) Man müßte also annehmen, daß in derartigen elektronischen Halbleitern, im Gegensatz zu den Metallen, eine elektronische Oberflächenladung eine merkliche Eindringtiefe besitzt; eine Vorstellung, die übrigens schon bei dem Grondahlschen Erklärungsversuch eine Rolle spielt.

Digitized by Google

BESPRECHUNGEN.

L. A. Ott, Wassermessungen bei Wasserkraftanlagen. Sonderdruck aus „Wasserkraft-Jahrbuch 1924". Gr. 8°. S. 253 — 282 mit 15 Fig. München, Richard Pflaum, Druckerei- und Verlags-A. G.

A. Staus und K. v. Sanden, Der kreisrunde Überfall und seine Abarten. Sonderdruck aus der Wochenschrift „Das Gas- und Wasserfach" 1926. Gr. 8°. 39 S. mit 16 Fig. München und Berlin, R. Oldenbourg.

A. Staus, Der Genauigkeitsgrad von Flügelmessungen bei Wasserkraftanlagen. Gr. 8°. IV u. 35 S. Mit 15 Textabb. und 4 Zahlentafeln. Berlin, Jul. Springer. 1926. RM 2.40.

Die drei vorliegenden Hefte beschäftigen sich mit dem Problem der Wassermengenmessung in größeren Verhältnissen (Wasserkraftanlagen). Die Arbeit von Ott gibt einen Überblick über die verschiedenen für geschlossene Leitungen und für offene Gerinne gebräuchlichen Meßmethoden. Ausführlicher wird dann noch über neuere Flügelmessungen in Rohrleitungen und in offenen Turbineneinläufen berichtet.

Die Arbeit von Staus und K. v. Sanden behandelt ausführlich, erstmalig theoretisch und unter Wiedergabe von Versuchen den „kreisrunden Überfall" und Abarten hiervon.

In der dritten Veröffentlichung bespricht Staus den hydrometrischen Flügel näher hinsichtlich der bei seiner Anwendung zu beachtenden Gesichtspunkte. In Hinblick auf Literaturangaben und eigene Versuche kommt er zu dem Ergebnis, daß der Flügel eine Genauigkeit von etwa 1 Proz. liefert und „nach allen Erfahrungen von keiner anderen in Frage kommenden Wassermessungsmethode erreicht oder übertroffen wird".

Die drei Arbeiten erscheinen als schöne Bereicherung des Schriftwerks über die Wassermessung.

L. Schiller.

F. Poske, Oberstufe der Physik. In 7. Aufl. bearb. v. B. Bavink. Gr. 8°. XVI u. 454 S. Mit 445 Abb. u. 6 Tafeln. Ausg. B (für Oberrealschulen u. dergl.). Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1929. Geb. RM 5.80.

Die vorliegende durchgreifende Umarbeitung hat das altbekannte Lehrbuch in ungewöhnlich reichhaltiger Weise auf den neuesten Stand gebracht, so weitgehend, daß z. B. der Comptoneffekt, die Theorie von de Broglie und Schrödinger, der Versuch von Davisson und Germer — und durchaus ihrer Wichtigkeit entsprechend — Aufnahme gefunden haben. Man kann natürlich darüber streiten, ob die ganze Problematik der modernen Physik einem Schüler wirklich nahe gebracht werden kann oder ob man sich auf die „gesicherten" Gebiete beschränken soll, muß aber dem Bearbeiter zugestehen, daß er seinen Standpunkt konsequent und in sehr fesselnder Darstellung durchgeführt hat. Modern ist das Buch auch insofern, als es die Grenzwertrechnung benützt, allerdings nur in ergänzender Weise, so daß man auch ohne sie durchkommen kann.

Das Buch wird sehr geeignet sein, außer den Bedürfnissen des Unterrichts — wobei freilich Lehrer mit reichen Kenntnissen vorausgesetzt werden müssen — auch die Wißbegierde besonders interessierter und fähiger Schüler durch Selbststudium zu befriedigen.

E. Nies.

F. Poske, Unterstufe der Physik. Unter Mitwirkung v. B. Bavink in 9. Aufl. neu bearb. v. E. C. Müller. Gr. 8°. X u. 209 S. Mit 343 Abb. Ausg. B. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1929. Geb. RM 3.20.

Auch von der Unterstufe muß vor allem die große Reichhaltigkeit erwähnt werden. In recht glücklicher Weise ist die empirische Begründung des Unterrichts sichergestellt durch sorgsame Angaben über die Art und Weise, wie die einzelnen Versuche und Übungen auszuführen sind. Bemerkenswert ist die sehr frühe Einführung der atomistischen Auffassung der Materie im Anschluß an die Mechanik. Auch der Energiebegriff steht ziemlich am Anfang. Recht hübsch sind die „Denkaufgaben".

E. Nies.

A. Brill, Vorlesungen über allgemeine Mechanik. 8°. 364 S. Mit 165 Abb. München und Berlin, R. Oldenbourg. 1928. Preis geh. RM 18.—, geb. RM 20.—.

Die Vorlesungen sind aus der langjährigen Lehrtätigkeit des Verfassers an der Technischen Hochschule München und an der Universität Tübingen hervorgegangen und enthalten im wesentlichen das, was der angehende Physiker und Ingenieur von der Mechanik der Punkte und starren Körper wissen muß. Der Verfasser äußert sich selbst über die bei der Anlage seines Buches befolgte Methode in folgender Weise: „Statt Forderungen und Axiome voranzustellen, will dieses Buch den Weg der Induktion beschreiten. Erfahrungen des gewöhnlichen Lebens und Ergebnisse einfacher physikalischer Versuche liefern die elementaren Begriffe. Erst nachdem an der Hand von Beispielen das Eindringen und gewissermaßen Einfühlen des Studierenden in den Stoff vorbereitet ist, werden durch Vergleichen von mathematisch konstruierten Bewegungen mit einfachen natürlichen die bekannten Grundsätze abgeleitet und endgültig formuliert. So vom Einfachen zum Verwickelten fortschreitend mag der Leser einen Einblick in das wundervolle vielgliedrige Getriebe erhalten, das die Erscheinungen der leblosen Natur mit oft so überraschender Treue nachzubilden erlaubt. Zugleich sollte der Studierende zum Lösen von Aufgaben befähigt werden, wie sie dem angehenden Mathematiker, Physiker und Techniker schon zum Beginne ihrer Studien aufstoßen." — „Von der Vektorrechnung wird nicht grundsätzlich Gebrauch gemacht; namentlich werden Eliminationen meist in Koordinatenform ausgeführt. Überall wird Wert auf angemessen strenge, auch den Mathematiker befriedigende Beweisführung gelegt."

Wie schon daraus hervorgeht, sucht das Werk auch die sonst vorwiegend in der „Technischen Mechanik" behandelten Fragen zu pflegen, z. B. bei der Bewegung der ebenen Systeme (Scheiben) bei der Erklärung verschiedener technischer Apparate und Instrumente (Kreiselkompaß) u. dgl.

Man darf sagen, daß der Verfasser den von ihm angestrebten Zweck im wesentlichen erreicht hat,

Digitized by Google

wenn auch die Darstellung — verglichen etwa mit der in Bd. V des Handbuches der Physik — manchmal als veraltet anmutet. An Einzelheiten ist dem Berichterstatter bei der Durchsicht aufgefallen, daß das in Art. 78 behandelte Beispiel für das Minimum der lebendigen Kraft in enger Beziehung zu dem Theorem von Lord Kelvin zu stehen scheint. — Die Darstellung in Art. 38a über die Krümmung der Bahnkurven halte ich nicht für sehr glücklich und für den Lernenden nicht durchsichtig genug. Die Bemerkung im zweiten Absatz von S. 256 ist vollkommen mißverständlich, da die erste Ableitung in der Gleichung der elastischen Linie doch nur deshalb vernachlässigt wird, weil sie in dem bekannten Ausdruck für den Krümmungshalbmesser quadratisch auftritt, die „angenäherte Gleichung" also bis auf Glieder 3. Ordnung genau ist, aber nicht „weil die Tangente in allen Punkten sich nur wenig von der Horizontalen unterscheidet". Th. Pöschl.

F. Kiebitz, Radiotechnik VI, Die elektrischen Wellen. Sammlung Göschen Bd. 1010. 125 S., mit 28 Fig. Berlin u. Leipzig, Walter de Gruyter u. Co. 1929. In Leinen geb. RM 1.50.

Dieses 6. Bändchen der Serie „Radiotechnik" der Sammlung Göschen beleuchtet in einem ersten Abschnitt „das Wesen der elektrischen Wellen" zunächst die rein physikalische Seite des Gegenstandes zurückgehend auf die Grundbegriffe des elektromagnetischen Wechselfeldes, die Maxwellschen Gleichungen und die fundamentalen Versuche von Hertz. Das 2. Kapitel „Ausstrahlung und Empfang" bringt nach einer Erörterung der Dämpfungsvorgänge beim geschlossenen und offenen Schwingungskreis eine klare, ausführliche Diskussion der Hertzschen Lösung sowie der Wirkungsweise und charakteristischen Daten von Sende- und Empfangsantennen. Nachdem in einem 3. Abschnitt „Wellenausbreitung" in großen Zügen die Rolle der Erde und der Atmosphäre gekennzeichnet ist, wird das Fernwirkungsgesetz in der Austinschen Form behandelt. Ein letztes Kapitel über gerichtete Wellen bringt das Wesentliche, was über Antennenkombinationen, Rahmenempfang und Spiegelanordnungen in knapper Form gesagt werden kann.

Ein Vorzug dieses Büchleins, das sich auch an Leser wendet, die nicht über umfassendere physikalisch-technische Kenntnisse verfügen, ist der, daß die notwendigen Begriffe, soweit sie nicht an Ort und Stelle erst erarbeitet werden können, mit pädagogischem Geschick in sehr anschaulicher Weise dem Verständnis nahegebracht werden. Eine zielstrebige Anordnung und Auswahl des Stoffes, instruktive Figuren, zahlenmäßig durchgeführte Beispiele wirken in diesem Sinne. Zu wünschen wäre nur, daß in späteren Auflagen die Ausbreitungsvorgänge bei den kurzen Wellen, insbesondere die Vorstellungen über die Wirkungsweise der Heavisideschicht eine etwas eingehendere Besprechung erfahren.

O. Pfetscher.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Berlin Dr. Karl Lohmann für Chemie.

Ernannt: Der a. o. Professer an der Universität Berlin Dr. Wilhelm Traube zum ord. Professor der Chemie ebenda, der ord. Professor für Luftfahrt an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Georg Madelung zum ord. Professor für Flugwesen an der Technischen Hochschule Stuttgart, der a. o. Professor für Physik und angew. Physik an der Univ. Jena (z. Z. beurlaubt) und Leiter der Fernmelde-Kabelfabrik der AEG in Berlin Dr. Hans Busch zum ord. Professor an der Technischen Hochschule Darmstadt (Nachf. von K. Wirtz).

Gestorben: Der emerit. Professor für theoretische Physik an der Technischen Hochschule Berlin Geh. Regierungsrat Dr. Otto Krigar-Menzel, der ord. Professor der Chemie im Ruhestand an der Universität Münster Geh. Regierungsrat Dr. Heinrich Salkowski, der ord. Professor für Meteorologie an der Technischen Hochschule Aachen Dr. Peter Polis.

Nobelpreise: Für Physik 1928: Der Professor der Physik an der Universität Londen Owen Williams Richardson, für Physik 1929: Louis Duc de Broglie Membre de l'Institut, für Chemie 1929: Der Professor der Chemie an der Universität Stockholm Dr. Hans v. Euler-Chelpin und der Professor der Biochemie an der Universität London Dr. Arthur Harden.

Angebote.

Technische Staatslehranstalten zu Bremen

Am 1. März 1930 wird für die Höhere Schule für Elektrotechnik ein Maschinening enieur oder Elektroingenieur mit abgeschlossener Hochschulbildung, oder ein Elektrophysiker mit abgeschlossener Universitätsbildung (wissenschaftlicher Lehrer) für das Lehrgebiet:

Elektrotechnik

gesucht.

Es kommen nur Bewerber in Frage, die imstande sind, praktischen Experimentalunterricht zu erteilen. Bevorzugt werden Herren, die auf dem Gebiete des Installationswesens oder in der Leitung elektrischer Betriebe besondere Erfahrungen haben.

Die Besoldung erfolgt nach Gruppe 15 des Bremischen Angestellten-Tarifvertrages. Bei Bewährung wird feste Anstellung in Aussicht genommen. Das Gehalt der Gruppe 15 beträgt einschließlich Wohnungsgeld steigend in 10 Alterszulagen 6000 bis 10500 RM. Für Ledige bis zum vollendeten 45. Lebensjahre erfolgt ein Abzug von 5 Prozent. Bewerber wollen ihre Gesuche unter Beifügung eines Lebenslaufes u. beglaubigter Zeugnisabschriften bis zum 1. Januar 1930 an die Kanzlei der Technischen Staatslehranstalten, Bremen, Kleine Allee einreichen.

Bremen, den 15. November 1929.

Der Personalreferent des Senats.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Digitized by Google

Physics Lib.

DEC 26 1929

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 18.70 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 5.50 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 11.20, im Ausland $ 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 23. Ausgegeben am 1. Dezember 1929. Nr. 798. Printed in Germany. 30. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

G. Jaffé, Kolonnenionisation in Gasen bei erhöhtem Druck. S. 849—856.

R. Bär, Über eine lichtstarke Anordnung zur Beobachtung des Ramaneffektes in Flüssigkeiten und ihre Anwendung auf das Ramanspektrum des Benzols. Mit Tafel XXIV. S. 856—858.

T. I. Câmpan, Beitrag zum Studium der Gasionisation durch positive Ionen und der Sekundäremission aus Platin. S. 858—865.

Vorträge und Diskussionen des V. Deutschen Physikertages in Prag vom 15.—21. September 1929.

A. Sommerfeld, Einige grundsätzliche Bemerkungen zur Wellenmechanik. S. 866—871.

W. I. Romanoff, Über Attraktionserscheinungen des Quecksilbers in hohem Vakuum. S. 871—876.

M. A. Schirmann, Über Aktivierung von Metallen im Hochvakuum zu Sorbentien beliebiger, auch inerter Gase. Mit Tafel XXV und XXVI. S. 876 bis 879.

B. Iliin, Sedimentation und Benetzung. S. 880—882.

R. Zuber, Eine neue Mikromethode zur Messung der Diffusion ungefärbter Substanzen. S. 882—884.

M. Schuler, Die Fehler unserer Zeitmessung und ein Vorschlag zur Verbesserung der astronomischen Uhren. S. 884—887.

A. Korn, Wellenmechanik und universelle Schwingungen. S. 887—889.

E. Lohr, Über Entwicklungsmöglichkeiten der Kontinuitätstheorie. S. 889—893.

L. Flamm, Wellenpartikel. S. 893—894.

B. Hostinský, Ein allgemeiner Satz über die Brownsche Bewegung. S. 894—895.

R. Fürth, Versuch einer quantentheoretischen Berechnung der Massen von Proton und Elektron S. 895—898.

V. Dolejšek und K. Pestrecov, Die Bestimmung des Niveauverlaufes im periodischen System aus den Werten der achten Gruppe. S. 898—899.

M. Wolfke, Eine neue Deutung der Gesetzmäßigkeiten des radioaktiven Zerfalls. S. 899—901.

W. Hanle, Die Lichtausbeute bei Elektronenstoßanregung. S. 901—905.

J. Picht, Die Energieströmung bei der Totalreflexion. S. 905—907.

R. Mecke, Über die Absorptionsspektren des Wasserdampfes und des Ammoniaks. S. 907—910.

M. Czerny, Messungen der Dispersion und Absorption von *NaCl* in seinem Reststrahlengebiet. S. 910.

M. A. Valouch, Über die Absorption und Reflexion langwelliger Röntgenstrahlen. S. 911.

Besprechungen:

J. Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik. S. 911.

J. Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. S. 912.

Berichtigung. S. 912.

Personalien. S. 912.

Angebote. S. 912.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Digitized by Google

Abonnements-Erneuerung der Physikalischen Zeitschrift

Der Verlag der Physikalischen Zeitschrift bittet um die Erneuerung des Abonnements für 1930.

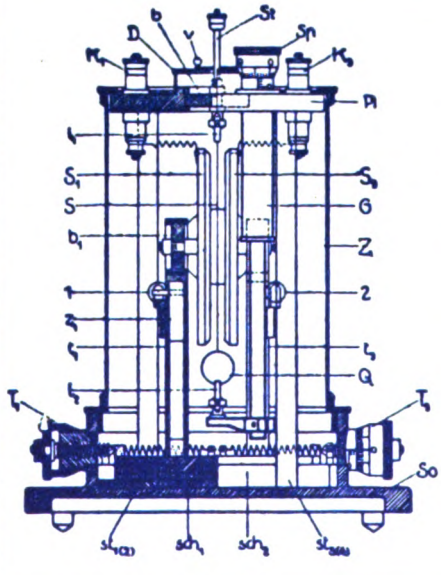
Der Umfang der Zeitschrift wird vom 31. Bande ab eine Erweiterung erfahren, da die Zahl der Zusammenfassenden Bearbeitungen sowie der Originalarbeiten wesentlich erhöht wird.

Der Bezugspreis beträgt ab 1. Januar 1930 jährlich RM 60.—, für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft RM 48.—. Bei Zusendung mit der Post kommen zu obigen Preisen fürs Inland RM 4.80 und fürs Ausland RM 8.— für Porto hinzu. Die Beträge können auch in 4 Vierteljahrsraten beglichen werden.

S. HIRZEL

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923. Seite 166—170.

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 23 — 1. Dezember 1929. Redaktionsschluß für Nr. 1 am 10. Dezember 1929. — 30. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

G. Jaffé, Kolonnenionisation in Gasen bei erhöhtem Druck. S. 849.

R. Bär, Über eine lichtstarke Anordnung zur Beobachtung des Ramaneffektes in Flüssigkeiten und ihre Anwendung auf das Ramanspektrum des Benzols. Mit Tafel XXIV. S. 856.

T. I. Câmpan, Beitrag zum Studium der Gasionisation durch positive Ionen und der Sekundäremission aus Platin. S. 858.

Vorträge und Diskussionen des V. Deutschen Physikertages in Prag vom 15.—21. September 1929.

A. Sommerfeld, Einige grundsätzliche Bemerkungen zur Wellenmechanik. S. 866.

W. I. Romanoff, Über Attraktionserscheinungen des Quecksilbers in hohem Vakuum. S. 871.

M. A. Schirmann, Über Aktivierung von Metallen im Hochvakuum zu Sorbentien beliebiger, auch inerter Gase. Mit Tafel XXV und XXVI. S. 876.

B. Iliin, Sedimentation und Benetzung. S. 880.

R. Zuber, Eine neue Mikromethode zur Messung der Diffusion ungefärbter Substanzen. S. 882.

M. Schuler, Die Fehler unserer Zeitmessung und ein Vorschlag zur Verbesserung der astronomischen Uhren. S. 884.

A. Korn, Wellenmechanik und universelle Schwingungen. S. 887.

E. Lohr, Über Entwicklungsmöglichkeiten der Kontinuitätstheorie. S. 889.

L. Flamm, Wellenpartikel. S. 893.

B. Hostinský, Ein allgemeiner Satz über die Brownsche Bewegung. S. 894.

R. Fürth, Versuch einer quantentheoretischen Berechnung der Massen von Proton und Elektron. S. 895.

V. Dolejšek u. K. Pestrecov, Die Bestimmung des Niveauverlaufes im periodischen System aus den Werten der achten Gruppe. S. 898.

M. Wolfke, Eine neue Deutung der Gesetzmäßigkeiten des radioaktiven Zerfalls. S. 899.

W. Hanle, Die Lichtausbeute bei Elektronenstoßanregung. S. 901.

J. Picht, Die Energieströmung bei der Totalreflexion. S. 905.

R. Mecke, Über die Absorptionsspektren des Wasserdampfes und des Ammoniaks. S. 907.

M. Czerny, Messungen der Dispersion und Absorption von *NaCl* in seinem Reststrahlengebiet. S. 910.

M. A. Valouch, Über die Absorption und Reflexion langwelliger Röntgenstrahlen. S. 911.

Besprechungen:

J. Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik. S. 911.

J. Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. S. 912.

Berichtigung. S. 912.

Personalien. S. 912.

Angebote. S. 912.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Kolonnenionisation in Gasen bei erhöhtem Druck.

Von George Jaffé.

Nach der vom Verfasser aufgestellten Theorie der Ionisation in Kolonnen[1]) ist ein sehr starker Einfluß des Drucks auf die Form der Sättigungskurve bei Ionisation mit α-Strahlen zu erwarten. Messungen in dieser Richtung liegen erst in sehr geringer Zahl und — soweit dem Verfasser bekannt — ausschließlich bei Drucken bis zu einer Atmosphäre vor[2]). Nun sind Versuche bei vermindertem Druck wenig geeignet, den Kolonneneffekt hervortreten zu lassen, weil die Kolonnen sich mit abnehmendem Druck verbreitern und die Kolonnenrekombination mehr und mehr in der allgemeinen Rekombination aufgeht[1]). Dagegen lassen sich bei zunehmendem Druck die Potentialgebiete, in denen Kolonnen- bzw. allgemeine Rekombination maßgebend sind, experimentell immer vollkommener trennen und so die Besonderheiten der Kolonnenionisation ungestört studieren. Aus diesem Grunde schien es dem Verfasser lohnend, die Sättigungskurven in verschiedenen Gasen bei erhöhten Drucken aufzunehmen und mit den theoretischen Formeln zu vergleichen; zugleich konnten so Folgerungen über die noch immer nicht geklärte Frage nach der Druckabhängigkeit des Wiedervereinigungskoeffizienten gezogen werden. Über solche Versuche wird im folgenden berichtet.

1) G. Jaffé, Ann. d. Phys. **42**, 303, 1913. Man vgl. auch G. Jaffé, Le Radium **10**, 126, 1913; G. Jaffé, Ann. d. Phys. (V) **1**, 977, 1929.

2) M. Moulin, Ann. de chim. et de phys. (VIII) **21**, 550, 1910; **22**, 26, 1911 (dazu G. Jaffé, Ann. **42**, 336); H. Ogden, Phil. Mag. **26**, 991, 1913 (dazu G. Jaffé, Physik. Zeitschr. **15**, 353, 1914, insbesondere S. 360 Anm. 1); J. Schemel, Ann. d. Phys. **85**, 137, 1928.

1) Außerdem kann Diffusion an die Elektroden störend werden.

Digitized by Google

§ 1. Meßanordnung.

Da die Reichweite der α-Strahlen umgekehrt proportional mit dem Druck abnimmt, war es erforderlich, eine Ionisationskammer zu benutzen, deren Tiefe sich bei variablem Druck verändern ließ. Dieser Forderung genügte der in Fig. 1 gezeichnete Druckkondensator. Er bestand aus zwei Hauptteilen I und II, die aus Rotguß gegossen und dann abgedreht worden waren. Der Deckel II wurde in den Fuß I geschraubt, und die Abdichtung erfolgte dann mit Hilfe des Gummirings G und des starken Messingrings M,

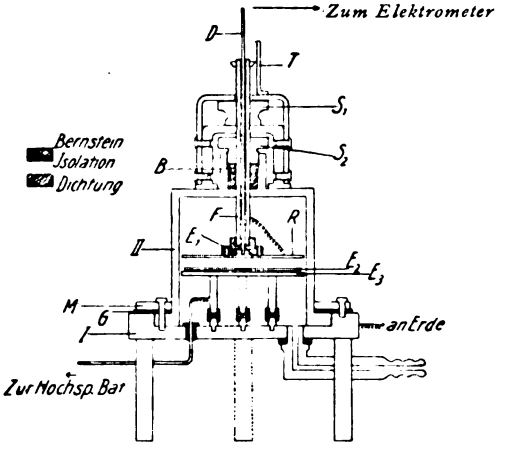


Fig. 1. Druck-Kondensator. $^1/_6$ natürl. Maßstab.

der fest verschraubt werden konnte. Die untere Elektrode E_2 war in Form eines Tischchens gestaltet[1]), die obere E_1 hatte sehr gute Führung (F) und konnte mittels der Schraube S_1 (Ganghöhe 0,4 mm) parallel mit sich auf und ab bewegt werden; für Abdichtung sorgte die Stopfbüchse B mit der abschließenden Schraube S_2. Der Elektrodenabstand wurde an der Teilung T und der Schraube S_1 bis auf etwa 0,02 mm genau abgelesen. Als Meßelektrode E_1 diente nur der mittlere Teil der oberen Platte (von 1,6 cm Durchmesser); von ihm durch einen etwa 0,15 mm breiten Schlitz getrennt war der Schutzring R, der eine erhebliche Breite hatte (äußerer Durchmesser 9,6 cm), um auch bei den größten benutzten Elektrodenabständen (2 cm) die Homogenität des Feldes sicherzustellen. Die Elektrode E_1 stand durch den Draht D mit der Meßanordnung in Verbindung; der Raum zwischen D und F war mit Paraffin ausgegossen. Außerdem waren die Isolationen mit Siegellack eingekittet. Unter diesen Umständen ließ die Dichtigkeit des Kondensators bis zu Drucken von 8 Atm. nichts zu wünschen übrig.

1) Der Raum unter dem Tischchen diente zur Anbringung einer Kanalisationsanlage für α-Strahlen bei niedrigeren Drucken, die bei den vorliegenden Versuchen nicht zur Anwendung kam.

Zur Kanalisation der α-Strahlen war die Messingelektrode E_2 von 2 mm Dicke in ihrem mittleren Teil auf einer Fläche von 1 cm² von 100 Löchern von 0,3 mm Durchmesser durchbohrt. Eine noch bessere Kanalisierung ließ sich nicht erreichen, weil eine stärkere Platte zu viel von der Reichweite der α-Strahlen (bei erhöhtem Druck!) verschlungen hätte, und eine Verkleinerung des Lochdurchmessers technisch nicht durchführbar war. Es wird sich zeigen, daß dieser Punkt für die theoretische Auswertung der Versuche von wesentlicher Bedeutung ist. Das Poloniumpräparat war auf Platinblech niedergeschlagen und war an der Rückseite von E_2 (in dem Raum zwischen E_2 und E_3) befestigt; es hatte eine Stärke von anfänglich etwa 50 stat. Einh. pro cm².

Die auftretenden Ströme (im Bereich von etwa $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ bis $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ stat. Einh.) wurden durch eine Curiesche Piezoquarzeinrichtung gemessen. Als Nullinstrument diente ein Binantenelektrometer nach Dolezalek; an Hochspannung standen leider nur 600 Volt zur Verfügung. Für die Druckmessung diente ein Präzisionsmanometer von Schäffer und Budenberg, das von der Reichsanstalt geeicht war und bis zu 8 Atm. Überdruck eine Meßgenauigkeit von 0,01 kg/cm² gestattete.

§ 2. Meßergebnisse.

Die Messungen wurden an Luft, Sauerstoff, Kohlendioxyd und Wasserstoff vorgenommen; an den ersten drei Gasen bei 1, 2, 4 und 6 Atm. Druck, an Wasserstoff bei 2, 4, 6 und 8 Atm. Die Gase wurden Bomben entnommen und waren weder besonders gereinigt noch getrocknet; nur bei Luft wurden Parallelversuche mit einer getrockneten Luftprobe ausgeführt, ohne daß sich ein merklicher Einfluß ergab. Die Elektrodenabstände wurden für die verschiedenen Drucke bei ein und demselben Gase so abgeglichen, daß die Messungen etwa für den gleichen Bereich der maßgebenden Variablen z' (s. u. S. 852) vorgenommen werden konnten; dafür mußte der Elektrodenabstand etwa umgekehrt proportional dem Druck verändert werden. Kleinere Elektrodenabstände als 2 mm wurden vermieden, weil sonst der Fehler in der Abstandsmessung zu sehr ins Gewicht gefallen wäre.

Die Meßergebnisse sind in den Tab. I—IV zusammengestellt (man vgl. auch die Fig. 5—8). Jede Meßreihe ist das Mittel von mindestens zwei getrennten Reihen, die an verschiedenen Tagen bei neuer Einstellung des Drucks und des Elektrodenabstands aufgenommen wurden, und zwar die eine bei steigenden, die andere bei abnehmenden Potentialwerten. Jeder Meßpunkt der einzelnen Reihe ist das Mittel von mindestens

Digitized by Google

Tabelle I. Messungen an Luft.

Druck in mm *Hg*	Temp.	Elektroden-Abstand in mm	Potentialdifferenz in Volt					
			50	100	200	300	450	600
750	19°	10	$1{,}86_3$	$1{,}95_7$	$2{,}04_5$	2,09	2,14	2,18
1500	20°	5	$1{,}41_0$	$1{,}60_4$	$1{,}81_3$	$1{,}94_5$	2,07	$2{,}13_5$
2980	20°	3	$1{,}00_1$	$1{,}26_2$	$1{,}58_3$	$1{,}81_0$	2,04	2,23
4460	20°	2	0,755	$1{,}02_1$	$1{,}30_2$	$1{,}55_4$	$1{,}81_1$	$2{,}03_5$
			Ströme in elektrostatischen Einheiten · 10^{-3}					

Tabelle II. Messungen an Sauerstoff.

Druck in mm *Hg*	Temp.	Elektroden-Abstand in mm	Potentialdifferenz in Volt					
			50	100	200	300	450	600
750	19°	10	2,21	$2{,}31_5$	2,44	$2{,}50_5$	$2{,}57_5$	2,62
1500	19°	5	$1{,}54_2$	$1{,}74_5$	$1{,}95_9$	$2{,}11_5$	2,25	2,35
3000	19°	3	$1{,}03_1$	$1{,}25_2$	$1{,}56_7$	$1{,}79_8$	2,03	$2{,}19_5$
4500	19°	2	0,741	0,946	$1{,}24_5$	$1{,}45_3$	$1{,}71_8$	$1{,}89_9$
			Ströme in elektrostatischen Einheiten · 10^{-3}					

Tabelle III. Messungen an Kohlendioxyd.

Druck in mm *Hg*	Temp.	Elektroden-Abstand in mm	Potentialdifferenz in Volt					
			50	100	200	300	450	600
764	19,5°	10	2,43	2,70	$2{,}97_5$	$3{,}12_5$	3,25	$3{,}32_5$
1510	19,5°	5	$1{,}47_2$	$1{,}73_5$	$2{,}10_5$	$2{,}37_5$	$2{,}63_5$	2,84
2990	19,5°	3	0,781	$1{,}01_6$	$1{,}32_5$	$1{,}52_8$	$1{,}81_7$	$2{,}09_5$
4480	19,5°	2	0,515	0,664	0,891	$1{,}04_0$	$1{,}26_5$	$1{,}47_3$
			Ströme in elektrostatischen Einheiten · 10^{-3}					

Tabelle IV. Messungen an Wasserstoff.

Druck in mm *Hg*	Temp.	Elektroden-Abstand in mm	Potentialdifferenz in Volt						
			10	24	50	100	250	400	600
1520	17,5°	20	$1{,}78_1$	$1{,}84_9$	$1{,}88_4$	$1{,}89_4$	$1{,}90_6$	$1{,}92_3$	$1{,}92_7$
			Potentialdifferenz in Volt						
			24	50	100	200	300	450	600
3000	16,5°	10	$1{,}66_0$	$1{,}75_1$	$1{,}79_9$	$1{,}87_4$	$1{,}90_8$	$1{,}93_5$	$1{,}94_5$
4500	17°	6,67	$1{,}45_9$	$1{,}54_0$	$1{,}67_2$	$1{,}78_2$	$1{,}84_8$	$1{,}89_8$	$1{,}91_7$
5940	17°	5	$1{,}21_5$	$1{,}38_0$	$1{,}54_3$	$1{,}70_7$	$1{,}81_7$	$1{,}89_0$	$1{,}94_1$
			Ströme in elektrostatischen Einheiten · 10^{-3}						

8 Einzelbeobachtungen, von denen wiederum je die Hälfte bei der einen und anderen Stromrichtung erfolgte[1]). Alle Messungen sind auf einen gemeinsamen Zeitpunkt umgerechnet.

Was die Genauigkeit der Messungen betrifft, so ist folgendes zu bemerken. Zwei Einzelreihen, die bei gleichen Bedingungen aufgenommen waren[1]), stimmten in den Relativwerten im all-

1) Die Differenz der für die beiden Stromrichtungen gemessenen Werte erwies sich bei gleichen Bedingungen als nicht konstant. Der Grund dieser Variabilität konnte nicht aufgeklärt werden (Veränderlichkeit der Oberfläche der Elektroden?); die Mittelwerte blieben unberührt davon.

1) Es war natürlich nicht möglich, zwei Reihen bei völlig gleichen Druck- und Temperaturbedingungen aufzunehmen; auch sank im allgemeinen der Druck während der Dauer der Messung um einen geringen Bruchteil (aus diesem Grunde wurden die Messungen teils bei steigenden, teils bei abnehmenden Potentialwerten ausgeführt). Die in den Tabellen angegebenen Druck- und Temperaturwerte sind Mittelwerte aus allen Messungen.

Digitized by Google

gemeinen auf weniger als ein Prozent überein. Weniger gut war die Übereinstimmung in den Absolutwerten, weil hier zu den Fehlern der elektrischen Messung die Ungenauigkeit der Druck- und Abstandsbestimmung hinzukommt. Die Fehlergrenze der Absolutwerte dürfte 2 bis 3 Proz. betragen; insbesondere bei Sauerstoff könnte sie noch erheblich höher liegen, weil die Messungen zum Teil mit einem ungenaueren Manometer vorgenommen wurden, und weil auch das Poloniumpräparat nicht während aller Messungen an Sauerstoff genau die gleiche Lage hatte.

§ 3. Vergleich mit der Theorie.

In seiner Theorie der Ionisation in Kolonnen hat der Verfasser theoretische Formeln für die Sättigungskurve bei beliebiger Richtung der Kolonnen gegen das elektrische Feld entwickelt[1]). Die Abhängigkeit der Formeln von den maßgebenden Konstanten läßt sich noch übersichtlicher gestalten, als es früher geschehen, wenn man dimensionslose Variable und Parameter einführt; das soll im folgenden ausgeführt werden.

Es bedeuten:

- u die mittlere Beweglichkeit der beiden Ionenarten,
- D den mittleren Diffusionskoeffizienten der beiden Ionenarten,
- α den Wiedervereinigungskoeffizienten der beiden Ionenarten,
- d den Elektrodenabstand,
- X das elektrische Feld $= V/d$; $V =$ Potentialdifferenz in Volt,
- N_0 die „lineare Ionisationsdichte" in einer Kolonne, d. h. die Zahl der pro cm Bahn eines α-Teilchens erzeugten Ionenpaare,
- b den „Kolonnenparameter", d. h. das $\sqrt{\pi/4}$-fache des mittleren Abstands der Ionen von der Kolonnenachse im Anfangszustand,
- i den Gesamtstrom bei der Feldstärke D,
- i_∞ den Sättigungsstrom.

Führt man den dimensionslosen Parameter

$$p = \frac{8\pi D}{\alpha N_0} \tag{1}$$

und die dimensionslose Variable

$$z = \frac{2dD}{ub^2X} \tag{2}$$

ein, so ergibt sich für die Charakteristik, wenn Feld und Kolonnen einander parallel sind (I. (18)),

$$\frac{i}{i_\infty} = \frac{pe^{-p}}{z}\{li\,e^p + ln(1+z) - li\,e^p\}; \tag{3}$$

dabei bedeutet

$$li\,e^x = \int_{-\infty}^{-x} \frac{e^{-s}}{s}\,ds \tag{4}$$

den Integrallogarithmus.

Steht das Feld senkrecht auf den Kolonnen, so wird (I. (27))

$$\frac{i}{i_\infty} = \frac{1}{1 + \sqrt{\pi}\,(pz')^{-1}\,S(z'^2)}, \tag{5}$$

wobei die dimensionslose Zahl

$$z' = \frac{buX}{\sqrt{2D}} \tag{6}$$

gesetzt ist, und

$$S(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{e^{-s}\,ds}{\sqrt{s\left(1+\frac{s}{x}\right)}} \tag{7}$$

eine aus der Theorie der Zylinderfunktionen bekannte Transzendente bedeutet. Die Hilfsmittel zur numerischen Berechnung von (3) und (5) sind a. a. O. angegeben. (I. S. 312 und 321.)

Wählt man die reduzierten Größen z bzw. z' zu unabhängigen Variablen, so hängt also der

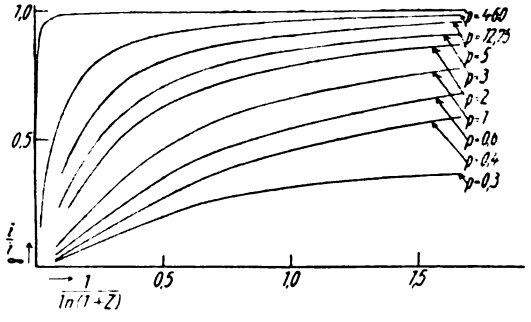


Fig. 2. Sättigungskurven: Feld parallel den Kolonnen.

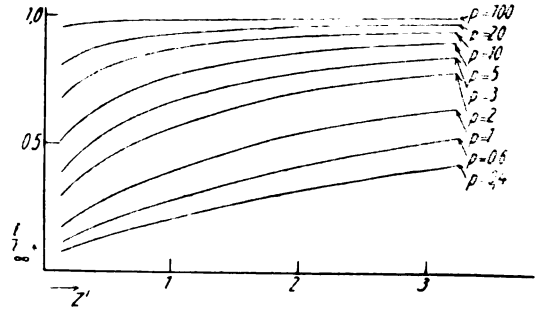


Fig. 3. Sättigungskurven: Feld senkrecht zu den Kolonnen.

Verlauf der Sättigungskurve nur von dem einen Parameter p ab. Da es für manche Untersuchungen nützlich ist, die Verhältnisse für beliebige Werte der Konstanten übersehen zu können, sind in Fig. 2 und 3 die Kurven (3) und (5)

1) G. Jaffé, Ann. d. Phys. **42**, 303, 1913. Auf diese Arbeit wird im Text mit I und folgender Seitenzahl oder Formelnummer verwiesen.

Digitized by Google

für eine Reihe von Parameterwerten gezeichnet; dabei ist in Fig. 2 als Abszisse die Zahl $1/ln\,(1+z)$ gewählt, die für große Werte von X der Feldstärke proportional ist.

Bilden die Achsen der Kolonnen die Richtung φ mit dem Felde, so läßt sich ebenfalls die theoretische Formel für die Sättigungskurve angeben (I. (30)); sie ist aber sehr unhandlich, weil die Auswertung eines jeden Punktes eine zweimalige mechanische Quadratur erfordert. Es wurde jedoch gezeigt (I. S. 323), daß diese strenge Formel für nicht zu kleine Werte von X und φ durch die Formel (5) ersetzt werden kann, wenn man darin unter z' die Zahl

$$z' = \frac{b\,u\,X\,sin\,\varphi}{\sqrt{2\,d}} \qquad (8)$$

versteht. Das bedeutet also, daß für hinreichend große Werte von $X \cdot \sin\varphi$ nur die Komponente des Feldes senkrecht zu den Kolonnenachsen maßgebend ist.

Bei dem vom Verfasser benutzten Sieb (s. S. 850) betrug der wahrscheinlichste Winkel der durchgelassenen Strahlen gegen die Feldrichtung etwas weniger als 4^0[1]). Trotz der Kleinheit dieses Winkels zeigt es sich, daß die Formel (3) nicht anwendbar ist, weil die kleine transversale Komponente des Feldes stärker für die Sättigung ins Gewicht fällt, als die große longitudinale Komponente[2]). In Fig. 4 ist der Vergleich mit denjenigen Werten der Konstanten durchgeführt, die für Luft von 1 Atm. und von 6 Atm. gelten (s. u. Tab. V). Die Kurven Ia und IIa sind nach

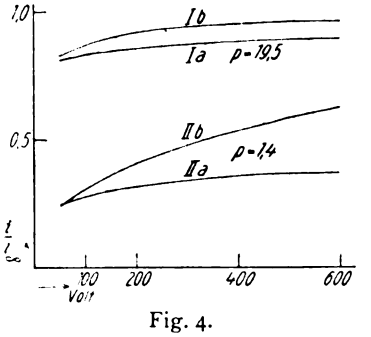


Fig. 4.

der „longitudinalen" Formel (3) berechnet, und die Kurven Ib und IIb nach der „transversalen" Formel (5), wobei z' die Bedeutung (8) hat und für φ der Wert 4^0 eingesetzt ist. Da demnach die Formel für paralleles Feld nicht anwendbar ist, müßte streng genommen, die Formel (I. (30)) herangezogen werden, die für beliebige Feldrichtung gilt. Die früher angegebenen Abschätzungen (I. S. 322) zeigen aber, daß bei Potentialen von etwa 150 Volt an die Kurven Ib und IIb praktisch mit den exakten Kurven zusammenfallen, und auch bei den beiden niedrigsten benutzten Potentialen (50 und 100 V) liegt die exakte Kurve — wie Vergleichsrechnungen zeigten — nur bis zu 2 Proz. höher[1]).

Unter diesen Umständen, und weil eine weitere Verbesserung der Kanalisierung nicht angängig war, ist ein Vergleich der Versuchsergebnisse mit den theoretischen Formeln nur in einer nicht ganz strengen Form durchführbar. Da nämlich die transversale Komponente des Feldes maßgebend ist, dürfen die Kolonnen nicht mehr als parallel angesehen werden, sondern es müßte eine neue theoretische Kurve durch Integration über die auftretenden Richtungen (unter Berücksichtigung ihrer Häufigkeit) abgeleitet werden. Ein solches Verfahren ist aber wegen des Umfangs der erforderlichen Rechnungen praktisch kaum durchführbar, und der Verf. hat sich daher damit begnügt, den Vergleich mit der Theorie in der Weise durchzuführen, daß die Kolonnen als parallel und ihre Richtung als mit der wahrscheinlichsten Richtung zusammenfallend behandelt wurde. Es muß aber betont werden, daß damit ein Fehler in der Rechnung zugelassen wird, dessen numerische Auswirkung nicht leicht zu übersehen ist.

Demnach sind im folgenden die theoretischen Kurven nach Formel (5) berechnet, wenn darin z' die Bedeutung (8) mit $\varphi = 4^0$ hat. Eine weitere

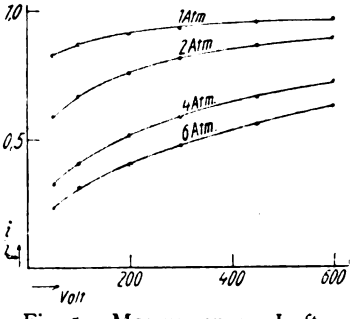


Fig. 5. Messungen an Luft.

Erschwerung des Vergleichs mit der Theorie liegt darin, daß die erforderlichen Konstanten nur zum Teil bekannt sind. Die unabhängige Variable z' ist aus den Versuchsbedingungen berechenbar, wenn man u und D dem Druck umgekehrt proportional setzt und für den Kolonnen-

1) Man vgl. M. Moulin a. a. O., Bd. **22**, 85 ff.

2) Die gleiche Folgerung, die hier aus den theoretischen Formeln gezogen wird, hat schon Moulin aus seinen Messungen bei analogen Kanalisations-Bedingungen abgeleitet (a. a. O., Bd. **22**, 89 ff.).

1) Ebenso läßt sich durch Berechnung der „reduzierten Feldstärke" und des „reduzierten Plattenabstandes" (G. Jaffé, Ann. d. Phys. **43**, 249, 1914) zeigen, daß bei den benutzten Potentialen allgemeine Rekombination und Diffusion an die Elektroden nicht mehr in Betracht kommen.

Digitized by Google

parameter b die früher gefundene Beziehung heranzieht, daß er der Reichweite der α-Strahlen direkt (und demnach dem Druck umgekehrt) proportional ist[1]). Dagegen ist der Parameter p für die erhöhten Drucke nicht angebbar, weil α

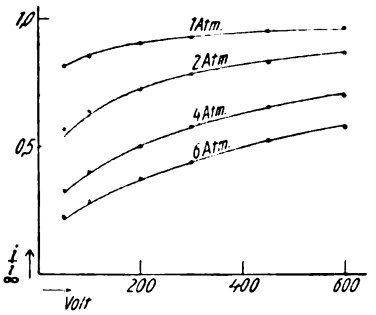


Fig. 6. Messungen an O_2.

nicht bekannt ist. Es wurde daher in der Weise verfahren, daß p und i_∞ als die zu bestimmenden Konstanten betrachtet wurden.

Auf diese Weise sind die Kurven berechnet, die in den Fig. 5—8 ausgezogen sind. Die verwendeten Konstanten sind in Tab. V zusammengestellt. Die Beobachtungspunkte sind eingetragen; die Übereinstimmung ist durchweg sehr befriedigend. Die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment bleiben fast ausnahmslos

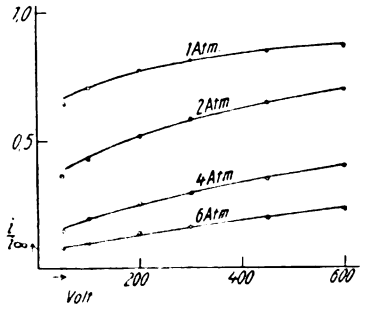


Fig. 7. Messungen an CO_2.

innerhalb der Fehlergrenze (weniger als 1 Proz.); nur bei den beiden kleinsten Potentialwerten wurden größere Fehler zugelassen, weil dort die verwendete Formel noch nicht exakt gilt (s. o. S. 853). Besondere Beachtung verdient es, daß auch bei Wasserstoff, der nach Moulin bei Atmosphärendruck noch keinen Kolonneneffekt zeigt, bei höheren Drucken — in Übereinstimmung mit der Theorie — der Effekt sich in steigendem Maße einstellt; allerdings ist zu betonen, daß es sich um nicht gereinigten Wasserstoff handelt. Es ist noch zu erwähnen, daß sich der Sättigungswert i_∞ aus den Versuchen genauer bestimmen läßt als der Parameter p; während i_∞ höchstens innerhalb eines Bereichs von 2—3 Proz.

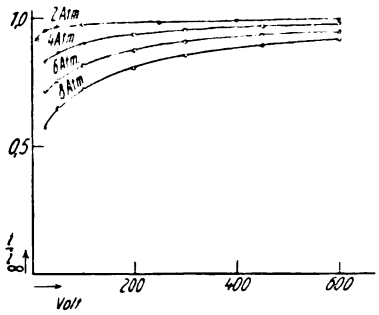


Fig. 8. Messungen an H_2.

variabel gewählt werden kann, ändert sich p gleichzeitig um 10—15 Proz.

Für die bisher durchgeführte Prüfung der Theorie kommen nur die Relativwerte i/i_∞ in Frage, doch lassen sich auch die Absolutwerte von i_∞ einer Kontrolle unterwerfen. Zeichnet man die bekannten Ionisationskurven für Poloniumstrahlen in großem Maßstabe auf und planimetriert die Gebiete, die für jeden Versuch (auf Grund der Druck- und Abstandsbestimmung) in Frage kommen, so gelangt man zu Zahlen, die den Sättigungswerten proportional sein müssen. Das gilt zunächst für verschiedene Messungen bei ein und demselben Gas; wählt man aber den Flächeninhalt der ganzen Bragg-Kurven für verschiedene Gase proportional der in dem betreffenden Gase von einem α-Teilchen erzeugten Gesamtionisation, so werden auch die Angaben für verschiedene Gase vergleichbar.

In der angegebenen Weise sind die Zahlen N der Tab. VI berechnet; sie geben die Zahl der Ionenpaare an, die pro α-Teilchen bei dem betreffenden Versuch erzeugt wurden. Bei der Berechnung von N sind die neuesten Ionisationskurven benutzt[1]), die Gesamtionisation in Luft durch ein Polonium-Teilchen ist mit $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ angenommen[2]), und das Verhältnis der Gesamtionisationen in Luft, Sauerstoff, Kohlendioxyd, Wasserstoff nach Heß und Hornyak[3]) gleich 1 : 1,12 : 1,23 : (1 ?) gesetzt. Was nun die Quotienten i_∞/N (Tab. VI) betrifft, so erweisen sie sich

1) G. Jaffé, I, 340; man vgl. auch G. Jaffé, Physik. Zeitschr. **15**, 353, 1914. Nur bei CO_2 erwies es sich als erforderlich, von dem früher gefundenen Wert von $b = 1{,}18 \cdot 10^{-3}$ (für Atmosphärendruck) abzuweichen und einen um 12 Proz. kleineren Wert anzunehmen.

1) J. Curie, Journ. de Phys. et le Rad. **7**, 125, 1926 (Luft); T. Onoda, Journ. de Phys. et le Rad. **9**, 185, 1928 (Sauerstoff); F. Joliot u. T. Onoda, Journ. de Phys. et le Rad. **9**, 175, 1928 (Wasserstoff); F. Hauer, Wien. Ber. **131**, 583, 1922 (CO_2).

2) St. Meyer u. E. v. Schweidler, Radioaktivität, 2. Aufl., 629.

3) V. F. Hess u. M. Hornyak, Wien. Ber. IIa, **129**, 661, 1920.

Digitized by Google

Tabelle V.

Gas	Druck in mm *Hg*	u	$D \cdot 10^2$	$b \cdot 10^3$	$p = \frac{8\pi D}{\alpha N_0}$	$i_\infty \cdot 10^3$
Luft	750	1,65	3,7	1,79	19,5	2,25
	1500	0,825	1,85	0,895	5,8	2,39
	2980	0,415	0,93	0,45	2,2	3,08
	4460	0,277	0,622	0,301	1,4	3,25
O_2	750	1,59	3,43	1,70	18	2,71
	1500	0,795	1,72	0,85	4,85	2,72
	3000	0,397	0,86	0,425	2,12	3,13
	4500	0,265	0,574	0,283	1,22	3,30
CO_2	764	0,86	2,5	1,05	10,3	3,84
	1510	0,435	1,265	0,531	3,28	4,07
	2990	0,270	0,638	0,268	1,1	5,24
	4480	0,147	0,426	0,179	0,51	6,40
H_2	1520	3,55	7,8	3,85	98	$1,94_1$
	3000	1,79	3,95	1,95	25	$2,00_1$
	4500	1,195	2,64	1,30	12	$2,03_5$
	5940	0,907	2,00	0,985	7,05	$2,12_5$

Tabelle VI.

Gas	Druck in mm *Hg*	$i_\infty \cdot 10^3$	$N \cdot 10^{-4}$	$\frac{i_\infty}{N} \cdot 10^8$	$N_0 \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^6$	ε
Luft	750	2,25	2,98	7,6	2,98	[1,60]	0,27
	1500	2,39	3,05	7,8	6,08	1,32	0,44
	2980	3,08	3,94	7,8	13,1	0,81	0,54
	4460	3,25	4,25	7,7	21,2	0,53	0,53
O_2	750	2,71	3,82	7,1	3,82	1,24	0,22
	1500	2,72	3,89	7,0	7,78	1,14	0,40
	3000	3,13	4,99	6,3	16,6	0,61	0,43
	4500	3,30	5,44	6,1	27,2	0,43	0,46
CO_2	764	3,84	6,04	6,4	6,04	1,01	0,33
	1510	4,07	6,24	6,5	12,5	0,78	0,50
	2990	5,24	8,75	6,0	29,3	0,49	0,62
	4480	6,40	10,4	6,2	52,3	0,40	0,76
H_2	1520	$1,94_1$	2,43	8,0	1,21	1,64	0,13
	3000	$2,00_1$	2,46	8,1	2,46	1,62	0,25
	4500	$2,03_5$	2,48	8,2	3,72	1,48	0,34
	5940	$2,12_5$	2,50	8,5	5,00	1,42	0,44

für jedes einzelne Gas mit ausreichender Genauigkeit als konstant; nur bei Sauerstoff liegen erhebliche Abweichungen vor, was in der geringeren Genauigkeit der Absolutwerte bei diesem Gase (s. S. 852) seinen Grund haben dürfte. Dagegen sind beim Übergang von einem zum anderen Gase fraglos systematische Abweichungen vorhanden; sie liegen in dem Sinn, daß i_∞ um so kleiner errechnet wird, je geringer der erreichte Sättigungsgrad ist[1]). In dieser systematischen Abweichung verrät sich ohne Zweifel die ungenügende Berücksichtigung der Richtungsverteilung der α-Strahlen; denn der Richtungseinfluß ist um so stärker, je unvollständiger die Sättigung ist.

Endlich kann man nun noch aus den hier (nicht sehr genau!) gefundenen p-Werten bei Kenntnis von N_0 den Rekombinationskoeffizienten α ermitteln. Die lineare Ionisationsdichte läßt sich aus den Bragg-Kurven als Mittelwert der Ordinaten für den jeweils benutzten Bereich entnehmen; die so ermittelten Werte sind in Tab. VI vermerkt. Mit ihnen und den D- und p-Werten der Tab. V sind dann die in Tab. VI angegebenen α-Werte berechnet. Sie sind in zwei Beziehungen auffällig.

1) Für jeden Druck ordnen sich die i_∞-Werte der verschiedenen Gase in dieselbe Reihenfolge wie die p-Werte.

Digitized by Google

Erstens sind die hier gefundenen Rekombinationskoeffizienten für Atmosphärendruck bei Sauerstoff und Kohlendioxyd sehr viel niedriger als die sonst direkt gemessenen (Sauerstoff: $1{,}61 \cdot 10^{-6}$; CO_2: $1{,}66 \cdot 10^{-6}$)[1]); hierin braucht sich nicht notwendig ein Fehler der hier gegebenen, nicht ganz adäquaten Berechnungsart zu offenbaren, denn nach neuesten Messungen von Marshall sollen die „wahren Rekombinationswerte" bisher stets zu hoch angegeben worden sein[2]).

Zweitens nehmen die α-Werte bei allen vier Gasen mit steigendem Druck ab, und zwar — außer bei Wasserstoff — sehr erheblich. Der Verf. möchte annehmen, daß es sich dabei um einen echten Effekt handelt, obgleich es bei der indirekten Berechnung von α, bei der mehrere nicht genau angebbare Größen (b, φ!) eingehen, zweifelhaft sein kann, ob die absoluten Werte zuverlässig sind. Direkte Beobachtungen von α bei erhöhtem Druck liegen bisher nur von Mc Clung[3]) vor, der bei Luft zwischen 1 und 3 Atm. α unabhängig vom Druck fand. Andererseits hat Langevin die nach ihm benannte Zahl $\varepsilon = \alpha/4\pi(u_+ + u_-)$ in Luft und Kohlensäure bei erhöhtem Druck gemessen. Berechnet man aus seinen ε-Werten α, so ergibt sich für Luft ein Maximum in der Gegend von 2 Atm. und eine erhebliche Abnahme zwischen 3 und 5 Atm.; für CO_2 ergibt sich schon zwischen 1 und 3,1 Atm. eine Abnahme um 40 Proz. Die Frage nach der Druckabhängigkeit des Rekombinationskoeffizienten oberhalb einer Atmosphäre (wie übrigens auch bei niedrigeren Drucken) kann also noch nicht als völlig geklärt angesehen werden.

Berechnet man ε mit Hilfe der hier gefundenen α-Werte, so ergeben sich die in Tab. VI angegebenen Zahlen; sie nehmen für alle Gase mit steigendem Druck zu, wie es die Langevinsche Theorie verlangt; die Zunahme bei Luft und CO_2 ist aber nicht so stark, wie nach den direkten Bestimmungen von Langevin[4]).

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Theorie den Verlauf der Sättigungskurve für einen sehr weiten Bereich — der maßgebende Parameter variiert von 0,5 bis ca. 100 — quantitativ wiedergibt. Die indirekt ermittelten Werte des Rekombinationskoeffizienten können aber nicht als gesichert angesehen werden, weil die Rechnung von mehreren nicht genügend bekannten Konstanten Gebrauch macht, und weil die Auswertung auch nur angenähert durchgeführt werden konnte.

Der benutzte Druckkondensator ist in der Werkstatt des Leipziger Physikalischen Instituts schon vor einer Reihe von Jahren gebaut worden. Der Verf. ist Herrn Prof. Debye zu aufrichtigem Dank dafür verpflichtet, daß er ihm den Kondensator für die Zwecke dieser Untersuchung zur Verfügung gestellt hat. Das Poloniumpräparat wurde dem Verf. vom Wiener Radium-Institut überlassen, wofür seinem Direktor Prof. St. Meyer herzlich gedankt sei, ebenso wie Herrn Dr. O. Freidank für die Ausführung der mühsamen numerischen Rechnungen.

Gießen, Institut für theoretische Physik, September 1929.

(Eingegangen 9. Okt. 29).

1) Bei Luft von Atmosphärendruck ist der bekannte Wert $\alpha = 1{,}60\ 10^{-6}$ zugrunde gelegt; das schien erforderlich, weil auf Grund dieser Annahme früher der Kolonnenparameter b bestimmt war (I, 324). Man kann aber die gemessene Sättigungskurve auch mit einem kleineren Wert von α in Einklang bringen, wenn b etwas anders angenommen wird.

2) Die Untersuchung von Dr. Marshall, deren Kenntnis der Verf. Herrn Prof. L. B. Loeb verdankt, erscheint in „Phys. Rev." **34**, 618, 1929.

3) R. K. Mc. Clung, Phil. Mag. **3**, 283, 1902.

4) Bei Langevin wächst ε für Luft von 1 bis 5 Atm. von 0,27 auf 0,9 und für CO_2 von 1 bis 3,1 Atm. von 0,51 auf 0,97.

Über eine lichtstarke Anordnung zur Beobachtung des Ramaneffektes in Flüssigkeiten und ihre Anwendung auf das Ramanspektrum des Benzols.

Von R. Bär.

Mit Tafel XXIV.

§ 1. Zur Beobachtung des Ramaneffektes in Flüssigkeiten hat sich folgende Versuchsanordnung, die eine Verbesserung einer früher[1]) beschriebenen darstellt, gut bewährt. Mit Hilfe zweier Linsen L_1 und L_2 (vgl. Fig. 1) wird ein Bild des Bogens B einer Quecksilberlampe an der Stelle B' erzeugt. Das Ramangefäß R, in welchem sich die lichtzerstreuende Flüssigkeit befindet, besteht aus einem Rohr von etwa 1 m Länge und einer solchen lichten Weite, daß das Bild B' gerade im Rohrinnern Platz hat. Das eine Ende des Rohres ist zur Vermeidung von falschem Licht nach Rayleigh abgebogen, während am andern Ende eine kegelförmige Erweiterung angebracht ist. Auf die Basisfläche des Kegels wird ein planes Glasstück aufgekittet und davor ein kleiner Hohlspiegel H (Zahnarztspiegel) gestellt, welcher ein Bild des lichtzerstreuenden Rohrinnern auf den Spalt des Spektrographen S entwirft. Der Hohlspiegel nimmt, wenn er nahe der Linse L_2, wo der beleuchtende Lichtstrahl noch diffus ist, angebracht wird, nur wenig von diesem Licht weg. Der konische Ansatz ist an dem Ramangefäß angebracht, um zu vermeiden,

1) R. Bär, Helv. phys. act. **2**, 154, 1929.

Digitized by Google

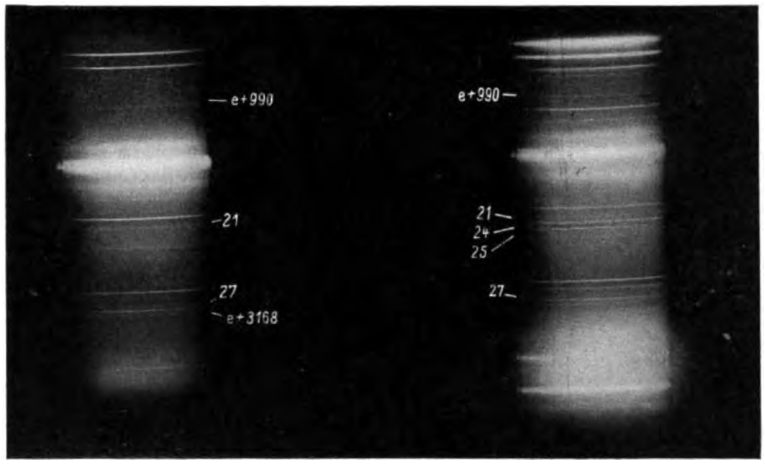


Fig. 2.

Digitized by Google

Digitized by Google

daß an der Stelle B', wo erst das die Strahlung aussendende Rohr anfängt, ein Fenster angebracht werden muß, welches zu störenden Lichtreflexionen Veranlassung geben würde.

Die hier beschriebene Versuchsanordnung ist aus zwei Gründen mehrfach lichtstärker als die bisher übliche von Wood[1]) angegebene. Erstens ist das lichtzerstreuende Flüssigkeitsvolumen mehrmals größer, und zweitens ist die Dichte der beleuchtenden Quecksilberstrahlung besonders groß, da das in das Ramangefäß gelangende Licht infolge Totalreflexion an den inneren Rohrwänden in dem Gefäß gefangen bleibt. Die Anordnung hat ferner den Vorteil, daß die käuflichen Gelatine- oder Glaslichtfilter von wenigen cm² Fläche verwendbar sind. Dadurch wird der Nachteil der nicht monochromatischen Anregung, den diese Anordnung gegenüber der neuen Woodschen[2]) besitzt, einigermaßen kompensiert. Bei letzterer wird bekanntlich mit nur einer *He*-Linie bestrahlt; die Intensität der Bestrahlung ist hierbei allerdings wesentlich geringer als in der ersten Woodschen Versuchsanordnung.

§ 2. Um die Brauchbarkeit der Methode zu demonstrieren, sei nochmals das Benzolspektrum diskutiert, weil die Zuordnung einiger schwächerer Linien bisher noch nicht eindeutig gelungen ist. In Fig. 2 ist links das bei ungefilterter und rechts das bei Verwendung des neuen Zeiß-Monochromatfilters C, das für die Linie 4358 Å 48 Proz. und für 4078/4047 Å ungefähr 0.8 Proz. durchlässig ist, erhaltene Streuspektrum reproduziert. Die Aufnahmen sind, da es sich um die Zuordnung schwächerer Linien handelte, mit weitem Spalt aufgenommen und stärker als üblich belichtet. Soweit die beiden Aufnahmen nur die Richtigkeit der bisher üblichen Zuordnung beweisen, seien sie nicht besprochen, weil Filterversuche ja schon mehrfach angestellt sind. Darüber hinaus gestatten sie nun noch folgende Aussagen, wobei der Kürze halber die Bezeichnungen von Dadieu und Kohlrausch[3]) ohne Erklärung übernommen seien:

1. Die Linie (21) mit der Wellenzahl $\nu = 21758\ \mathrm{cm}^{-1}$ wird bei Einschaltung des Filters zwar etwas geschwächt aber nicht ausgelöscht, was die Richtigkeit der von Dadieu und Kohlrausch angenommenen doppelten Anregung dieser Linie durch die *Hg*-Linien 4047 Å und 4358 Å, entsprechend $21758 = e - 1180 = k - 2947$, beweist.

2. Die Existenz eines $\Delta\nu = 2947$, die ungefähr gleichzeitig von Wood und Dadieu und Kohlrausch postuliert wurde, wird außer durch das Verhalten der Linie (21) noch bestätigt durch die Linie (27) mit $\nu = 19990$. Diese Linie wird nämlich bei gefilterter Einstrahlung eher besser sichtbar, weil dann das Hg-Licht in der Gegend von $\nu = 19990$ abgeschirmt wird. Dieses Verhalten ist mit der von Dadieu und Kohlrausch gegebenen Zuordnung der Linie entsprechend $19990 = e - 2947$ in bester Übereinstimmung.

3. Die Linie (23) mit $\nu = 21578$ war auch bei stärkster Überexposition der Platten nicht zu erhalten, während die benachbarte Linie (24) mit $\nu = 21526$, die nach Dadieu und Kohlrausch

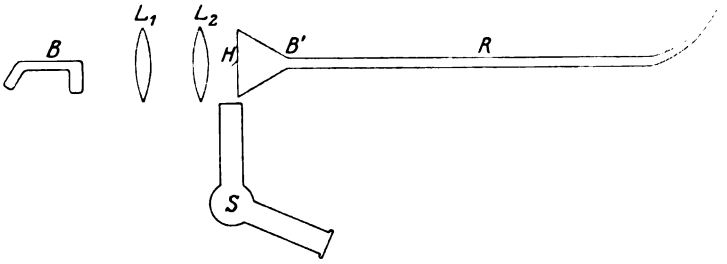


Fig. 1.

die selbe Intensität (gleich null) haben soll, auf unsern Aufnahmen sehr gut sichtbar ist. Wenn nun, wie man aus unseren Versuchen schließen sollte, die Linie (23) nicht existiert, so gibt es auch kein $\Delta\nu = 1360$, was in Übereinstimmung mit den neuen Versuchen von Wood (l. c.) ist. Die Linie (10) mit $\nu = 23340$ ist dann auf die andere, ebenfalls von Dadieu und Kohlrausch in Betracht gezogene Weise zu erklären, nämlich durch $23340 = i - 1176$.

4. Die eben erwähnte Linie (24) wird bei gefilterter Einstrahlung sehr viel schwächer. Sie verschwindet wahrscheinlich deswegen nicht vollständig, weil an dieser Stelle auch die *Hg*-Lampe eine schwache Bande zeigt. Die Linie ist dann zu erklären durch $21526 = k - 3179$. Dieses $\Delta\nu = 3179$ ist sicher reell; denn es ist erstens auch in den neuen Woodschen Versuchen zu finden, und zweitens ist auf unsern Aufnahmen bei gefilterter Einstrahlung eine schwache Linie an der Stelle $\nu = 19770 = e - 3168$ vorhanden, welche sicher eine Ramanlinie ist, obwohl sie bei ungefilterter Einstrahlung durch eine an der selben Stelle vorhandene *Hg*-Linie überdeckt wird.

5. Die von Pringsheim und Rosen[1]) angenommene Ramanfrequenz $\Delta\nu = 1479$ ist, wie aus den Woodschen Versuchen hervorgeht, nicht vorhanden und zur Erklärung der *Hg*-Versuche auch nicht notwendig. Die Linie (25) mit $\nu = 21548$, welche von Pringsheim und Rosen auf-

1) R. W. Wood, Phil. Mag. **6**, 729, 1928.
2) R. W. Wood, Phil. Mag. **7**, 859, 1929.
3) A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Physik. Zeitschr. **30**, 384, 1929.

1) P. Pringsheim und B. Rosen, Zeitschr. f. Physik **50**, 741, 1928.

Digitized by Google

gefaßt wurde als $e - 1480$, ist nach Dadieu und Kohlrausch zu erklären als $i - 3058$. Unsere Filterversuche beweisen die Richtigkeit dieser Zuordnung; denn die Linie fehlt, wenn nur mit 4358 Å eingestrahlt wird. Die Linie (24), welche von Pringsheim und Rosen als $f - 1469$ aufgefaßt wurde, hat durch 4. ihre Erklärung gefunden.

6. Es sind keine Linien $e - 266$ und $c - 266$ vorhanden, obwohl auf den zur Verwendung gelangenden Agfa-Andresa-Platten die letztere besonders gut hätte sichtbar sein müssen. Ein früher von Wood angenommenes $\Delta\nu = 266$, welche aber auf den neuen *He*-Aufnahmen nicht mehr sichtbar ist, ist also offenbar nicht vorhanden.

7. Die von Wood bei seinen *He*-Versuchen angegebene neue, aber nur sehr schwach auftretende, Ramanfrequenz $\Delta\nu$ = ca. 2630 konnte nicht aufgefunden werden, obwohl die Linie $e - 2630$ namentlich bei den Filterversuchen hätte gut sichtbar sein müssen.

8. Was schließlich noch die antistokesschen Linien betrifft, so wird ihr Auftreten bei Benzol von Dadieu und Kohlrausch bezweifelt. Daß diese Linien aber doch vorhanden sind, womit die Versuchsresultate von Raman und Krishnan[1]) und Wood bestätigt werden, läßt sich mit unserer lichtstarken Anordnung unschwer zeigen. Die Linie $e + 605$ ist auf mehreren hier nicht reproduzierten Aufnahmen sehr schwach sichtbar. Leichter zu erhalten ist die Linie $e + 990 = 23928$. Bemerkenswert ist, daß sie bei ungefilterter Einstrahlung scheinbar breiter wird, was offenbar daher rührt, daß dann die Linien $l - 1175 = 23923$ und $i - 605 = 23911$ fast mit dieser Linie zusammenfallen.

Anmerkungen bei der Korrektur:

1. Von der Klischeeanstalt wurden die Linien $e + 990$, (27) und $e - 3168$ für die Reproduktion künstlich verstärkt.

2. Auf das Vorhandensein eines $\Delta\nu$ = ca. 3180 ist auch aus der inzwischen von Dadieu und Kohlrausch (Sitzber. d. Wien. Akad. II a, **138**, 607, 1929) neu aufgefundenen Linie $\nu = 24205$ zu schließen; denn es ist $24205 = q - 3183$.

1) C. V. Raman und K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. **122**, 301, 1929.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 28. September 1929.)

Beitrag zum Studium der Gasionisation durch positive Ionen und der Sekundäremission aus Platin.

Von T. I. Câmpan.

Die bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse über die Gasionisation durch positive Ionen kleiner Geschwindigkeiten gestatten nicht, bestimmte Schlüsse über den hierher gehörigen Erscheinungskomplex zu ziehen. Die Möglichkeit einer solchen Ionisation ergibt sich einerseits aus theoretischen Überlegungen (G. Joos und H. Kulenkampff (1), J. Franck (2)), in welchen von der Energiebilanz bei Zusammenstößen zwischen positiven Ionen und neutralen Atomen oder Molekülen ausgegangen wird, anderseits aus Schlüssen, zu welchen die Gasionisation durch α-Strahlen oder harte Kanalstrahlen führt. Als Bedingung hierfür ergibt sich eine gewisse minimale Energie von derselben Größenordnung, wie die Ionisationsenergie der Elektronen. Eine experimentelle Bestätigung dieser Schlüsse steht jedoch noch aus. Denn sieht man von der durch E. v. Bahr und J. Franck (3) und durch W. J. Pawlow (4) gegebenen Deutung ihrer Ergebnisse, in welcher eine eventuelle Sekundäremission der metallischen Apparatteile des Ionisationsraumes, verursacht durch den Stoß positiver Ionen, überhaupt nicht in Betracht gezogen wird, ab, so zeigen fast alle übrigen Arbeiten, wie die von F. Horton und A. C. Davies (5), J. T. Tate (6), W. J. Hooper (7), daß die beobachteten negativen Ströme der eben genannten durch den Stoß positiver Ionen verursachten Sekundäremission der den Ionisationsraum umgebenden Metallteile zuzuschreiben sind. Auch die von A. J. Saxton (8) mitgeteilten Ergebnisse können trotz seiner gegenteiligen Ansicht in gleicher Weise erklärt werden.

In allen genannten Arbeiten wurde als Meßmethode die Gegenfeldmethode von Lenard verwendet. Bei dieser Methode ist es jedoch unmöglich, den Stoß positiver Ionen gegen Metallteile zu vermeiden. Folglich werden mit den Meßapparaten zwei übereinandergelagerte Erscheinungen beobachtet, und zwar a) die durch den Stoß positiver Ionen verursachte Sekundäremission der Metalle und b) eine eventuelle ebenfalls durch positive Ionen verursachte Ionisation des Gases. Ist die Gasionisation gegenüber der Sekundäremission der Metalle sehr schwach, so wird erstere durch die letztere vollkommen überdeckt. Nun folgt aber gerade sowohl aus den Überlegungen von J. Franck (l. c.) als auch aus denen von Joos und Kulenkampff (l. c.), daß für die Ionisation günstige Zusammenstöße zwischen positiven Ionen und Atomen oder Mole-

Digitized by Google

külen sehr selten sind. Es ist also nur ein schwacher Ionisationseffekt zu erwarten.

Experimentelle Ergebnisse, welche das Vorhandensein einer Gasionisation durch positive Ionen kleiner Geschwindigkeiten zu bestätigen scheinen, wurden von R. M. Sutton (9) erhalten. Derselbe arbeitet in Argon und Neon mit positiven K-Ionen, die von einer Kunsman-Quelle geliefert werden. Die positiven Ionen, deren Geschwindigkeit zwischen 0 bis 750 V variiert werden kann, treten durch einen Kanal in der Kathode in den von letzterer und einem weitmaschigen Platinnetz gebildeten Ionisationsraum ein, an welchem keine Potentialdifferenz angelegt ist. Nach Durchtritt durch das Platinnetz werden die positiven Ionen von einem speziellen Kollektor aufgefangen, der mit einem Galvanometer verbunden ist. Die durch die Ionisation entstandenen Elektronen werden von einem Metallring gesammelt, der gegenüber Kathode und Platinnetz ein Potential von 13,5 V hat; dieser Ring ist so angebracht, daß er weder von diffundierten noch von an den Metallteilen reflektierten positiven Ionen erreicht werden kann. Er ist in Verbindung mit einem zweiten Galvanometer, welches noch empfindlicher als das erste ist. Mit dem ersten Galvanometer wird die Intensität des gesamten Stromes positiver Ionen gemessen; sie sei I_1. Mit dem zweiten wird die Intensität des sekundären Stromes I_2 gemessen, der sich aus der Sekundäremission des Netzes und dem durch Ionisation des Gases erzeugten Strome zusammensetzt. Die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Ergebnisse werden mit Hilfe des Verhältnisses I_2/I_1 miteinander verglichen, da sich dasselbe bei Variation von I_1 unter sonst gleichbleibenden Bedingungen als konstant ergeben hatte. Zuerst wird der Sekundärstrom bei einem Drucke von 1×10^{-4} mm Hg gemessen, wobei die Geschwindigkeit der positiven Ionen zwischen 0 und 750 V variiert wird; infolge der bei diesem Drucke sehr großen mittleren freien Weglänge besteht hier dieser Strom nur aus der Sekundäremission des von den positiven Ionen bombardierten Netzes. Hierauf werden dieselben Messungen bei verschiedenen wachsenden Drucken bis zu 1 mm Hg gemacht. Sutton findet, daß mit zunehmendem Druck das Verhältnis I_2/I_1 ebenfalls stark zunimmt; dieser Effekt wird der Ionisation des Gases durch die positiven Ionen zugeschrieben. Eine bestimmte Grenze dieses Effektes bei abnehmender Geschwindigkeit der positiven Ionen wird nicht gefunden, jedoch entspricht der Anfang der Kurven in der graphischen Darstellung einer Geschwindigkeit von etwa 100 V. Analoge Versuche werden in Sauerstoff, Luft und Wasserstoff durchgeführt. Für die beiden erstgenannten Gase wird derselbe Ionisationseffekt gefunden, für Wasserstoff jedoch nicht*). Hiezu muß folgendes bemerkt werden: Es ist eine bekannte Tatsache, daß die durch den Stoß positiver Ionen verursachte Sekundäremission der Metalle in hohem Grade von der Beschaffenheit der Metalloberfläche abhängt. Diese Sekundäremission ist bedeutend größer, wenn an der Metalloberfläche Gas adsorbiert ist, als wenn die Metallteile durch Erhitzen entgast sind (J. W. Jackson (10), E. Badareu (11)); dasselbe ergibt auch die vorliegende Arbeit. In der Arbeit von Sutton kann diese Erscheinung durch Vergrößerung der Sekundäremission des Platinnetzes eine recht bedeutende Rolle gespielt haben; denn durch die zunehmenden relativ hohen Drucke, bei denen die Messungen durchgeführt wurden, war eine ständige Weiterbildung der adsorbierten Gasschichte sehr begünstigt.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um in Wasserstoff und Stickstoff die Größe einer eventuellen Ionisation durch positive K-Ionen mit Geschwindigkeiten zwischen 0 und 140 V bei quantitativer Berücksichtigung der Sekundäremission der Metallteile zu berechnen.

Apparat und Meßmethode.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1a wiedergegeben. Als Quelle der positiven Ionen dient eine Kalium-Eisenoxyd-Anode nach C. H. Kunsman (12); das Salz ist in dünner Schicht auf eine Platinfolie F aufgetragen, welche mit Hilfe der Batterie b erhitzt wird; diese besteht aus zwei parallel geschalteten Akkumulatoren hoher Kapazität. Der Heizstrom wird mit einem Amperemeter A kontrolliert. Die Platinfolie hat eine Dicke von etwa 0,03 mm, eine Länge von 13 mm

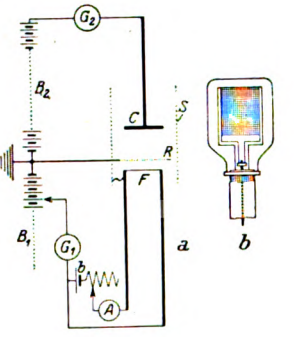


Fig. 1.

*) Es muß in diesem Zusammenhange erwähnt werden, daß die Arbeit von R. M. Sutton zu einem Zeitpunkt erschien, in dem die vorliegende Arbeit schon fast vollendet war und aus technischen Gründen eine Wiederholung seiner Messungen daher nicht möglich war.

Digitized by Google

und eine Breite von 6 mm. Die Dimensionen wurden so groß gewählt, um Ströme möglichst hoher Intensität ohne starke Temperaturerhöhung zu bekommen. Auf diese Weise konnte einerseits ein gleichförmiges Feld zwischen F und R erzielt werden, da der Spannungsabfall längs der Folie nur 0,4 V betrug, anderseits wurde, da die Folie nur bis zu dunkler Rotglut erhitzt wurde, ein durch Glühen derselben verursachter Photoeffekt vermieden. In einer Entfernung von etwa 4 mm über der Folie befindet sich ein Platinnetz R mit 24 Maschen pro 1 cm (Maschenweite 0,03 cm); dieses ist in einem Messingrahmen so befestigt, wie Fig. 1b zeigt. Diese Anordnung gestattet ein Erhitzen des Netzes zwecks Entgasung mit Hilfe eines von außen zugeführten elektrischen Stromes. Über dem Netze ist in einer Entfernung von etwa 12 mm die Sammelplatte C aus Messing befestigt. Der ganze, von Folie und Sammelplatte begrenzte Raum ist von einem Netzzylinder S umgeben, der ständig mit einer der Zuleitungen zur Folie verbunden ist. Das Platinnetz R ist an Erde gelegt. Zwischen Netz und Folie ist über ein Galvanometer G_1 (Empfindlichkeit $1{,}8 \times 10^{-8}$ A pro mm) eine variable Spannung angelegt, die von einer Akkumulatorenbatterie B_1 geliefert wird. Zwischen Netz und Sammelplatte ist über ein Galvanometer G_2 (Empfindlichkeit $4{,}5 \times 10^{-11}$ A pro mm) eine der oben genannten entgegengesetzte konstante Spannung von 160 V angelegt, die von einer Akkumulatorenbatterie B_2 geliefert wird. Die ganze Anordnung ist in einem Glasrohr eingebaut, das mit einem Hochvakuumpumpensystem in Verbindung ist.

Die von der Folie kommenden positiven K-Ionen werden durch die von B_1 erzeugte Spannung gegen das Netz R beschleunigt. Ein Teil von ihnen tritt in den Raum zwischen Netz und Sammelplatte ein. Infolge des an diesem Raume liegenden Gegenfeldes, das immer größer ist als das beschleunigende Feld, gelangen sie nicht bis zur Sammelplatte C, sondern werden gegen das Netz zurückgetrieben. Werden den Ionen durch Vergrößerung der Spannung zwischen Folie und Netz immer größere Geschwindigkeiten erteilt, so bemerkt man bei einer bestimmten Geschwindigkeit das Entstehen eines (negativen) Stromes zwischen Netz und Sammelplatte*), dessen Intensität vom Galvanometer G_2 angezeigt wird; diese nimmt mit zunehmender Ionengeschwindigkeit ebenfalls zu. Wenn der Druck sehr klein ist, so daß die Zahl der Zusammenstöße zwischen Ionen und Atomen oder Molekülen zu vernachlässigen ist, so besteht der Sekundärstrom nur aus der durch den Stoß positiver Ionen verursachten Sekundäremission des Netzes. Bei erhöhtem Druck, wenn also die Zahl der Zusammenstöße zwischen positiven Ionen und Atomen oder Molekülen groß ist, wird der beobachtete Sekundärstrom aus zwei Komponenten bestehen und zwar a) aus der Sekundäremission der Metalle (hier des Netzes) und b) aus einem eventuellen Ionisationsstrom, der durch Ionisation des Gases durch positive Ionen und aus dem Netz emittierte Elektronen entsteht. Die Intensität i des sekundären Stromes bei irgendeinem erhöhten Druck gegenüber der Intensität desselben im Hochvakuum wird gemessen durch das Verhältnis $100\, i/I$, wo I die Intensität des primären Stromes ist. Es wurde experimentell festgestellt, daß das Verhältnis $100\, i/I$ bei Variation von I innerhalb weiter Grenzen (bis zum zwanzigfachen) bei sonst gleichen Druckbedingungen und gleicher Geschwindigkeit der positiven Ionen konstant bleibt. Der gewünschte Gasdruck konnte in bekannter Weise dadurch hergestellt werden, daß einerseits ein konstanter Gasstrom durch eine Kapillare aus dem Gasbehälter in das Glasrohr eintrat und anderseits die Sauggeschwindigkeit des Pumpensystems durch teilweises Schließen eines Hahnes auf dem Pumpwege herabgesetzt wurde. Die Druckmessungen wurden immer während des Strömens des Gases vorgenommen. Zwischen Meßraum einerseits und Mc Leod-Manometer und Pumpen anderseits war eine Hg-Falle mit Kühlung durch flüssige Luft eingebaut, um das Eintreten von Hg-Dämpfen in den Meßraum zu verhindern. Auch das durch die Kapillare eintretende Gas strömte durch ein in flüssige Luft getauchtes U-Rohr.

Der Wasserstoff wurde elektrolytisch mit einem nach G. Niese (13) gebauten Apparat hergestellt, der Stickstoff nach einer von H. P. Waran (14) mitgeteilten Methode durch Einwirken einer Bromlösung auf eine konzentrierte Ammoniaklösung. Beide Gase strömten vor Eintritt in den Gasbehälter durch lange Rohre, welche mit Glaswolle gefüllt waren, die mit $CaCl$- und P_2O_5-Pulver getränkt waren. Auch auf dem Boden der Gasbehälter befand sich Glaswolle mit Trockensubstanz, so daß die Gase vor Gebrauch sorgfältig getrocknet waren.

Ergebnisse.

Vor allem wurden sowohl in Wasserstoff als auch in Stickstoff Messungen mit einem Netz gemacht, das nicht durch Erhitzen vorbehandelt war. Es muß also hervorgehoben werden, daß in beiden Fällen die Oberfläche des Netzes mit einer adsorbierten Gasschicht aus Molekülen des entsprechenden Gases bedeckt war. Die unter

*) Dieser Strom soll im folgenden als Sekundärstrom bezeichnet werden gegenüber dem primären Strom der positiven Ionen.

Digitized by Google

Tabelle I. Wasserstoff.

Nr.	Druck mm *Hg*	Ionengeschwindigkeit in Volt											
		28	38	48	58	68	78	88	98	108	118	128	
1	0,00042	0,0045	0,0185	0,0385	0,080	0,125	0,195	0,272	0,397	0,48	0,525		
2	0,00042		0,0125	0,042	0,073	0,115	0,18	0,263	0,34	0,43	0,521		
3	0,0084	0,0032	0,0145	0,0305	0,0625	0,109	0,166	0,244	0,33	0,40	0,50		
4	0,0084	0,0032	0,016	0,0323	0,0645	0,113	0,177	0,242	0,322	0,41	0,50		
7	0,030		0,010	0,029	0,062	0,096	0,154	0,222	0,298	0,385	0,462	0,557	
8	0,030		0,0125	0,0305	0,0625	0,107	0,16	0,224	0,31	0,405	0,475	0,582	
11	0,105		0,0037	0,0278	0,055	0,089	0,142	0,205	0,268	0,325	0,41	0,48	
9	0,00036		0,0107	0,042	0,0725	0,125	0,208	0,325	0,36	0,46	0,56	0,68	
10	0,00036		0,012	0,039	0,077	0,130	0,192	0,272	0,368	0,465	0,567	0,68	

Tabelle II. Stickstoff.

Nr.	Druck mm *Hg*	Ionengeschwindigkeit in Volt											
		28	38	48	58	68	78	88	98	108	118	128	138
12	0,0003	0,0405	0,15	0,312	0,525	0,70	0,925	1,13	1,40	1,575	1,80	2,00	
13	0,00052	0,0475	0,142	0,282	0,455	0,625	0,78	0,977	1,117	1,30	1,48	1,65	1,815
14	0,0051	0,044	0,137	0,275	0,448	0,617	0,778	0,937	1,10	1,29	1,475	1,65	1,825
15	0,0182	0,0385	0,125	0,263	0,393	0,551	0,707	0,84	0,986	1,16	1,26	1,39	1,50
16	0,0187	0,0415	0,134	0,245	0,388	0,55	0,712	0,875	1,00	1,165	1,31	1,43	1,54
17	0,0529	0,0375	0,112	0,218	0,332	0,455	0,54	0,688	0,812	0,96	1,08	1,20	1,38
18	0,0547	0,025	0,10	0,20	0,31	0,433	0,542	0,695		0,937		1,20	1,32
19	0,00027	0,0525	0,175	0,375	0,55	0,75	0,97	1,16	1,39		1,81		2,20

diesen Bedingungen erhaltenen Resultate sind in Tab. I für Wasserstoff und in Tab. II für Stickstoff eingetragen. Die Zahl am Kopf der Vertikalreihen ist die zwischen Netz und Folie angelegte Spannung, die Reihen selbst enthalten die Werte des Verhältnisses $100\, i/I$. In der ersten Vertikalreihe sind die fortlaufenden Nummern der Meßreihen in der Ordnung, in der sie aufgenommen wurden, eingetragen, in der zweiten die Drucke.

In Fig. 2 sind diese Resultate graphisch dargestellt. Auf der Abszissenachse sind die die positiven Ionen beschleunigenden Spannungen, auf der Ordinatenachse die Werte des Verhältnisses $100\, i/I$ eingetragen. Die mit römischen Ziffern versehenen Kurven stellen die Ergebnisse in H_2 dar. Kurve I stellt das Mittel der Meßreihen 1, 2, 9, 10 dar, die alle bei ungefähr gleichem Drucke aufgenommen wurden, Kurve II ist das Mittel der Meßreihen 3 und 4, Kurve III das Mittel der Reihen 7 und 8, Kurve IV schließlich stellt die Reihe 11 dar. Die mit arabischen Ziffern versehenen Kurven stellen die Ergebnisse in N_2 dar; Kurve 1 ist das Mittel der Reihen 12 und 19, Kurve 2 das Mittel aus 13 und 14, Kurve 3 das Mittel aus 15 und 16 und schließlich Kurve 4 das Mittel aus 17 und 18.

Wie man sowohl aus den Tabellen wie auch aus Fig. 2 ersieht, ist in jenen Meßreihen, in welchen der Gasdruck höher ist, der Sekundärstrom kleiner gegenüber dem Primärstrom, bei unveränderter die positiven Ionen beschleunigender Spannung. Außerdem bemerkt man, daß die Intensitäten des Sekundärstromes in Stickstoff bedeutend größer sind als in Wasserstoff, obwohl in beiden Fällen die Intensität des Primärstromes ungefähr die gleiche war. Was den Schnittpunkt der Kurven in Fig. 2 mit der Ab-

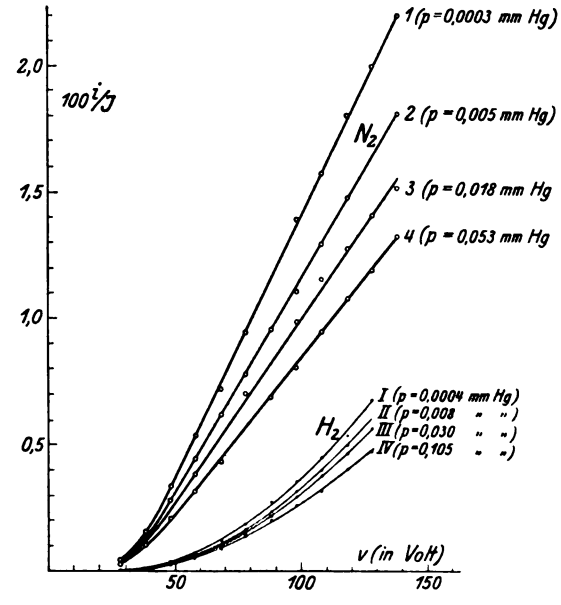


Fig. 2.

Digitized by Google

szissenachse anbetrifft, muß erwähnt werden, daß genaue Messungen von i erst von positiven Ionengeschwindigkeiten von 28 V beginnend gemacht werden konnten. Es wurden zwar Ausschläge des Galvanometers G_2 auch von 18—24 V Ionengeschwindigkeit beobachtet, doch konnte diesen Messungen nur qualitativer Wert zugeschrieben werden und sie sind daher weder in die Tabellen noch in Fig. 2 eingetragen. Jedoch ist es jedenfalls charakteristisch, daß die Kurven sich der Abszissenachse asymptotisch nähern, ohne sie zu schneiden. Mit empfindlicheren Apparaten hätte wohl ihr Gang bis zu viel kleineren Spannungen verfolgt werden können.

Aus den Ergebnissen folgt, daß bei Drucken von etwa 3×10^{-4} mm *Hg*, bei welchen die mittlere freie Weglänge der positiven *K*-Ionen gegenüber den Abmessungen des Ionisationsraumes sehr groß ist, also die Zahl der Zusammenstöße zwischen Ionen und Molekülen jedenfalls zu vernachlässigen ist, die Intensität des Sekundärstromes sowohl in H_2 als auch in N_2 die größten Werte annimmt. In diesen Fällen können die Sekundärströme nur von der durch den Stoß positiver Ionen aus dem Netz ausgelösten Sekundäremission herrühren. Es wurde oben erwähnt, daß in beiden Fällen die Messungen mit nichtentgastem Netz gemacht wurden. In beiden Fällen war also die Oberfläche des Netzes mit einer von Molekülen des entsprechenden Gases gebildeten Adsorptionsschicht bedeckt, die ja durch einfaches Evakuieren nicht entfernt werden kann. Der Unterschied in der Sekundäremission des Netzes in beiden Fällen kann also nur durch die Annahme erklärt werden, daß die Adsorptionsschicht des betreffenden Gases die Sekundäremission beeinflußt.

Bei erhöhtem Drucke sollte man ein Zunehmen der Intensität des Sekundärstromes erwarten, da in Anbetracht der größeren Häufigkeit der Zusammenstöße zwischen positiven Ionen und Molekülen eine merkliche Ionisation möglich wird. Aus den Messungen jedoch ergibt sich eine Abnahme des Sekundärstromes. Diese Abnahme ist um so ausgeprägter, je höher der Druck ist. Geht man von einem höheren Druck wieder zu einem Drucke von etwa 3×10^{-4} mm *Hg* zurück, so ergibt sich wieder der letzterem Drucke entsprechende Wert von $100\, i/I$. Die Unterschiede in den Intensitäten der Sekundärströme sind größer in den Messungen in N_2 als in H_2.

Man könnte aus diesen Ergebnissen den Schluß ziehen, daß positive Ionen der genannten Geschwindigkeiten Gasmoleküle durch Stoß nicht ionisieren. Dem muß jedoch folgendes entgegengehalten werden: Wie man aus den Tabellen und der Fig. 2 ersieht, nimmt bei einem Drucke von etwa 3×10^{-4} mm *Hg* die Sekundäremission des Netzes mit zunehmender kinetischer Energie der positiven Ionen zu. Bei zunehmendem Drucke wächst jedoch die Zahl der Zusammenstöße zwischen positiven Ionen und Molekülen. Die Ionen gelangen daher zum Netz mit geringerer kinetischer Energie, da sie einen Teil derselben bei den Zusammenstößen verlieren. Die Sekundäremission wird also abnehmen. Ist diese Abnahme ihrem absoluten Werte nach größer als ein eventueller Ionisationseffekt, so wird letzterer natürlich vollkommen überdeckt.

Um die Größenordnung einer eventuellen Ionisation durch positive Ionen berechnen zu können, ist eine genaue Kenntnis erstens der mittleren freien Weglänge der positiven Ionen in dem betreffenden Gase und zweitens des Energieverlustes eines Ions bei einem Zusammenstoße mit einem Moleküle notwendig. An der Hand dieser Daten und unter der Voraussetzung, daß die durch Stoß positiver Ionen verursachte Sekundäremission des Netzes sowohl bei tieferen wie auch bei höheren Drucken für ein gegebenes Gas von keinem anderen Faktor als nur von der kinetischen Energie der stoßenden Ionen abhängt, kann man den gesamten sekundären Strom, der bei irgendeinem Drucke beobachtet wird, in folgende Komponenten zerlegen: a) Sekundäremission des Netzes, b) Sekundäremission des Gases, verursacht durch die vom Netz emittierten Elektronen und c) Ionisation des Gases durch primäre positive Ionen.

Es ist für diese Überlegungen wichtig, jenen Teil der positiven Ionen zu kennen, die durch das Netz in den Ionisationsraum eintreten. Dieser wurde auf folgende Weise bestimmt: Die Ionen wurden gegen *R* (siehe Fig. 1) beschleunigt, zwischen *C* und *R* wurde jedoch keine Spannung angelegt. Das Galvanometer G_2 wurde durch ein weniger empfindliches ersetzt. Die Verbindungen ersieht man aus Fig. 1, ausgenommen die Batterie B_2, die entfernt wurde, so daß die Sammelplatte *C* über das erwähnte Galvanometer an Erde gelegt war. In diesem Falle zeigte das Galvanometer G_1 die Intensität des Gesamtstromes der von der Folie emittierten positiven Ionen an, das Galvanometer G_2 nur jenen Teil, der von den Ionen gebildet wurde, die durch das Netz durchtraten und gegen *C* strömten. Bei den gegebenen Versuchsbedingungen wurde gefunden, daß bei einem Drucke von 3×10^{-4} mm *Hg* etwa 50 Proz. der Gesamtzahl der von der Folie emittierten Ionen durch das Netz durchtraten. Mit wachsendem Druck nimmt dieser Prozentsatz ab. So betrug er bei einem Drucke von 0,045 mm *Hg* nur 45 Proz. Gegenüber der in den Ionisationsraum eintretenden Zahl positiver Ionen haben wir also eine Abnahme von 10 Proz. Wird zwischen *C* und *R* ein Gegenfeld angelegt, so

Digitized by Google

bleibt die Kurve, welche das Verhältnis des von der Sammelplatte C aufgefangenen Stromes gegenüber dem Gesamtstrom darstellt, sowohl in Form als auch Größe unverändert, nur erfährt sie eine dem angelegten Gegenfeld entsprechende Verschiebung. Diese Tatsache berechtigt zu der Annahme, daß die Zahl der positiven Ionen, die bei einem bestimmten Drucke durch das Netz durchtreten, konstant bleibt, gleichgültig ob am Ionisationsraum ein Gegenfeld liegt oder nicht.

Zur Berechnung der mittleren freien Weglänge der positiven K-Ionen in den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Gasen wurden die Ergebnisse von C. Ramsauer (15) benützt, unter der Voraussetzung, daß die für Ionengeschwindigkeiten von 20 V gefundenen Werte durch Extrapolation auch für Geschwindigkeiten von 130 V richtige Werte ergeben, da seine graphischen Darstellungen diese Extrapolation gestatten. Zum quantitativen Erfassen der Sekundäremission des Gases, die durch Elektronen verursacht wird, die vom Netz emittiert werden, wurden die von K. T. Compton und C. C. Van Voorhis (16) erhaltenen Ergebnisse verwendet.

Bezüglich des Energieverlustes der positiven Ionen bei ihren Zusammenstößen mit neutralen Molekülen wurde von verschiedener Seite (17, 18) beobachtet, daß diese Ionen in einem Gase, ohne neutralisiert oder abgelenkt zu werden, Entfernungen durchlaufen, die bedeutend größer sind als es nach Rechnungen auf Grund der kinetischen Gastheorie zu erwarten wäre. Aus dieser Tatsache kann man schließen, daß der Energieverlust eines positiven Ions bei einem Zusammenstoß mit einem Gasmolekül sehr klein ist. Bestimmte experimentelle Daten hierüber findet man in einer Arbeit von G. P. Harnwell (19). Dieser zeigt, daß der Energieverlust, den positive K-Ionen bei einem Zusammenstoße erleiden, in Wasserstoff 0,008 und in Stickstoff 0,003 der Gesamtenergie des Ions ist.

An der Hand dieser Daten kann man nun folgende Überlegungen machen. Kurve I der Fig. 2 (Wasserstoff) ist bei einem Drucke von 4×10^{-4} mm Hg aufgenommen. Der bei diesem Drucke beobachtete Sekundärstrom rührt vollständig von der Sekundäremission des Netzes her. Betrachten wir den Punkt, dessen Abszisse 128 V und dessen Ordinate 0,68 ist. Setzt man zwischen R und C gleichförmiges Feld voraus, so werden die mit 128 V beschleunigten Ionen von R einen Weg von etwa 10 mm gegen C zurücklegen, dann umkehren und sich nach R zurückbewegen. Also ist der Gesamtweg, den ein Ion von F ausgehend zurücklegt, bis es das Netz auf seiner der Sammelplatte C zugewandten Seite trifft, etwa 24 mm. Bei einem Drucke von 0,1 mm Hg wurde die Kurve IV erhalten, in welcher der Abszisse von 180 V die Ordinate 0,48 entspricht. Zu fast demselben Wert gelangt man aber auch durch folgende Überlegungen: Infolge des erhöhten Druckes nimmt die Zahl der positiven Ionen, die durch das Netz durchtreten, gegenüber der Zahl bei tiefem Druck um etwa 11 Proz. ab. Dem entspricht eine Verkleinerung des Ordinatenwertes 0,68 um 0,07. Ferner ist die mittlere freie Weglänge der positiven K-Ionen in H_2 bei diesem Drucke gleich 0,92 mm, also die mittlere Stoßzahl eines Ions auf einem Wege von 24 mm etwa 26. Nach G. P. Harnwell ist der Koeffizient des Energieverlustes in H_2 0,008, also der mittlere Energieverlust der Ionen bei der genannten Anzahl von Zusammenstößen etwa 26 V. Dieser Verlust bewirkt eine Verkleinerung des Ordinatenwertes 0,68 um etwa 0,27. Demzufolge müßte die Sekundäremission bei 128 V Ionengeschwindigkeit und bei einem Drucke von 0,1 mm Hg durch die Ordinate 0,34 dargestellt werden. Anderseits muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Sekundäremission des Gases, die durch die vom Netz emittierten Elektronen verursacht wird, unter den genannten Bedingungen, nach K. T. Compton und C. C. Van Voorhis berechnet, eine Erhöhung des Ordinatenwertes (0,68) um etwa 0,12 verursacht. Die durch diese Überlegungen berechnete Ordinate müßte also einem Wert von 0,46 entsprechen, was dem experimentell gefundenen Wert von 0,48 sehr nahe liegt. In diesen Überlegungen wurde ein Sekundärstrom, verursacht durch eine Ionisation des Gases durch positive Ionen gar nicht in Betracht gezogen. Die nahe Übereinstimmung bedeutet also, daß ein Ionisationseffekt durch positive K-Ionen in H_2 bei einem Drucke von 0,1 mm Hg und bei einer Ionengeschwindigkeit von 128 V größenordnungsmäßig höchstens einige Hundertstel Prozent erreicht, wenn man das Vorhandensein eines solchen Effektes überhaupt annimmt. Im Vergleich zur Häufigkeit der ionisierenden Stöße durch Elektronen von 130 V Geschwindigkeit beträgt die Häufigkeit der ionisierenden Stöße durch positive K-Ionen unter den genannten Bedingungen nur einige Tausendstel Prozent.

Gleiche Überlegungen für N_2 (Kurve 1 und 4 in Fig. 2) ergeben Ordinaten, die etwas höher liegen als die experimentell beobachteten. Diese Tatsache kann entweder durch die Annahme erklärt werden, daß die Zahl der positiven Ionen, die durch das Netz in den Ionisationsraum eintreten, bei Abnahme der mittleren freien Weglänge in N_2 rascher abnimmt, als in H_2; oder aber durch die Annahme, daß der wirkliche Energieverlust der Ionen bei Zusammenstößen etwas größer ist als der von Harnwell bestimmte. Letztere Annahme ist insofern berechtigt, da im Hinblick auf seine Versuchsanordnung die Ver-

Digitized by Google

mutung nahe liegt, daß beim Wechseln des Füllgases auch eine Änderung der Sekundäremission der Metallteile des Apparates eintrat. Nimmt man daher an, daß der Energieverlust der positiven K-Ionen bei Zusammenstößen mit N_2-Molekülen der gleiche ist wie bei Zusammenstößen mit H_2-Molekülen, so ist das Ergebnis für die Häufigkeit der ionisierenden Zusammenstöße von positiven K-Ionen mit N_2-Molekülen bei 0,25 mm Hg Druck und bei 140 V Ionengeschwindigkeit das gleiche wie es oben für H_2 erhalten wurde, d. h. größenordnungsmäßig nur Hundertstel Prozent.

Wie wenig streng die vorhergehenden Überlegungen auch sein mögen, so gestatten sie doch einen Schluß über die obere Grenze einer Ionisation durch positive Ionen. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen kann eine solche Ionisation durch Ionen kleiner Geschwindigkeiten natürlich nicht geleugnet werden, nur aus dem Grund, weil sie so schwach ist. Mit den bisher verwendeten Methoden kann sie jedoch nicht nachgewiesen werden, da sie durch andere Erscheinungen vollkommen überdeckt wird.

Die Sekundäremission.

Bei einem Drucke von 3×10^{-4} mm Hg ist für beide untersuchten Gase die Wahrscheinlichkeit von Zusammenstößen zwischen positiven Ionen und Molekülen so gering, daß sie praktisch vernachlässigt werden können. Die bei diesem Drucke beobachteten Sekundärströme können also nur der Sekundäremission des Netzes zugeschrieben werden, welche durch das Auftreffen der K-Ionen verursacht wird. Diese Sekundäremission erreicht, wenn das Netz mit einer Adsorptionsschicht von H_2 bedeckt ist, bei 28 V Ionengeschwindigkeit etwa 0,005 Proz. der Gesamtintensität des primären Stromes, bei 128 V Geschwindigkeit etwa 0,68 Proz; ist die adsorbierte Schicht von N_2 Molekülen gebildet, so erreicht sie die Werte von 0,05 Proz. bei 28 V und von 2,2 Proz. bei 138 V Geschwindigkeit (siehe auch die Kurven I und 1 in Fig. 2). Diese Werte beziehen sich natürlich nur auf jenen Teil der Sekundäremission des Netzes, welcher durch die Ionen verursacht wird, die nach Durchtritt durch das Netz nach ihrer Umkehr im Ionisationsraum zu diesem zurückkehren und auf der gegen die Sammelplatte gerichteten Oberfläche des Netzes auf dieses auftreffen. Die Sekundäremission aus der gegen die Folie gerichteten Oberfläche des Netzes wird von dieser aufgefangen. Die dadurch verursachte Vergrößerung der Intensität des primären Stromes ist wegen der hohen Intensität des letzteren jedoch verschwindend klein.

Nach oben mitgeteilten Ergebnissen gehen etwa 50 Proz. der von der Folie emittierten positiven Ionen durch das Netz durch. Nimmt man an, daß nach ihrer Rückkehr zum Netz alle diese Ionen auf seine Oberfläche auftreffen und die Sekundäremission verursachen, so müssen die oben gegebenen Werte derselben mit dem Faktor 2 multipliziert werden. Man erhält also als Sekundäremission des Platins, dessen Oberfläche mit einer Schicht aus H_2 Molekülen bedeckt ist, 0,01 Proz. der Gesamtintensität des Primärstromes bei 28 V Geschwindigkeit und etwa 1,2 Proz. bei 128 V entsprechend in dem Falle, wo die Schicht aus N_2 Molekülen gebildet ist, die Werte von 0,1 Proz. bei 28 V und etwa 4,4 Proz. bei 138 V.

Wird das Netz durch Erhitzen bis zur Rotglut entgast, so ändert sich die Sekundäremission gar nicht, wenn die adsorbierte Schicht aus H_2 Molekülen bestand, d. h. sie behält die der Kurve I in Fig. 2 entsprechenden Werte. Bestand dagegen die adsorbierte Schicht aus N_2 Molekülen, und wird das Netz durch nur 20 Minuten langes Erhitzen bis Rotglut bei einem Drucke von 3×10^{-4} mm Hg entgast, so verschwindet die in N_2 beobachtete und in Kurve 1, Fig. 2 gegebene starke Zunahme der Sekundäremission ganz und letztere nimmt wieder die der Kurve I entsprechenden Werte an. Man muß also annehmen, daß die Werte der Kurve I die Sekundäremission des reinen Platins darstellen und daß eine aus H_2 bestehende adsorbierte Schicht sie nicht beeinflußt. Besteht die adsorbierte Schicht jedoch aus N_2, dann wird die Sekundäremission vielmal größer, als die des reinen Metalles. Sie wächst linear mit der Voltgeschwindigkeit der sie verursachenden positiven Ionen. Eine ähnliche Abhängigkeit der durch das Auftreffen positiver Ionen ausgelösten Sekundäremission der Metalle wurde auch von J. W. Jackson (10) direkt beobachtet, allerdings bei anderen Metallen und bei viel größeren Geschwindigkeiten der positiven Ionen.

Die starke Sekundäremission im Falle des N_2 muß durch eine erhöhte Häufigkeit der ionisierenden Zusammenstöße zwischen N_2 Molekülen und positiven Ionen in der adsorbierten Schicht gedeutet werden. Rein qualitativ folgt dies aus der dichteren Packung der N_2 Moleküle in der adsorbierten Schicht. Aber auch ein quantitativer Gesichtspunkt stützt diese Deutung. Es ist dies der charakteristische Gang der Sekundäremission. Stellt man diese als Funktion der Voltgeschwindigkeit bei verschiedenen Drucken graphisch dar, so ergeben sich Gerade, die nur in der Nähe der Abszissenachse eine geringe Krümmung gegen den Ursprung des Koordinatensystems zeigen. Verlängert man diese Geraden bis zu ihrem Schnittpunkt mit der Abszissenachse, so bemerkt man, daß sie sich alle in demselben auf der Ab-

Digitized by Google

szissenachse gelegenen Punkt schneiden, welcher einer Ionengeschwindigkeit von 31 bis 32 V entspricht. Diese Spannung ist aber gerade das Doppelte der Ionisationsspannung des N_2 durch Elektronen. Im Sinne der Überlegungen von G. Joos und H. Kulenkampff wäre dies gerade die minimale Ionisationsspannung der N_2 Moleküle durch positive Ionen. Der etwas asymptotische Verlauf der Geraden gegen die Abszissenachse kann durch einen Durchgriff des Feldes zwischen Netz und Sammelplatte in den Raum zwischen Netz und Folie erklärt werden.

Daß die Verstärkung der Sekundäremission des Netzes nur von der Beschaffenheit der adsorbierten N_2 Schicht abhängt, konnte auch auf anderem Wege bestätigt werden. Es wurde zuerst das Netz entgast und die Sekundäremission berechnet; dann wurde der Druck des N_2 sukzessive erhöht und gleichzeitig der Wert des Verhältnisses 100 i/I gemessen; hierauf wurde der Apparat mit N_2 bis zu einem Drucke von etwa 40 mm Hg gefüllt, nach 25 bzw. 120 Minuten ausgepumpt und sofort darauf die Sekundäremission gemessen. Diese Messungen ergaben ein sukzessives Anwachsen des sekundären Stromes, wobei bei der letzten Messung der für 100 i/I erhaltene Wert nur um wenige Prozent kleiner war als der entsprechende Wert in Kurve 1, Fig. 2. Nach abermaligem Erhitzen bis zur Rotglut verschwindet die erhöhte Sekundäremission wieder und es ergeben sich wieder die der Kurve I, Fig. 2 entsprechenden Werte.

Die durch das Auftreffen positiver K-Ionen ausgelöste Sekundäremission des Platins quantitativ zu berechnen, gestatten die oben mitgeteilten Ergebnisse nicht, da der Meßapparat nicht für diesen Zweck gebaut war. Jedoch ergibt ein Vergleich mit den von E. Badareu (20) mitgeteilten Ergebnissen, der als erster die Sekundäremission des Platins gemessen hat, die durch das Auftreffen positiver Ionen ausgelöst wird, welche von einer mit Al-Phosphat bedeckten Glühanode emittiert werden und deren Geschwindigkeit kleiner als 100 V ist, daß die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Werte von derselben Größenordnung sind*).

Zusammenfassung.

a) Es wurde die Ionisation von H_2 und N_2 durch positive K-Ionen, die von einem Kunsman-Salz emittiert wurden und deren Voltgeschwindigkeit bis 140 V betrug, mit der Gegenfeldmethode nach Lenard in einem Druckbereich von 0,0003 bis 0,1 mm Hg in H_2 und 0,0003 bis 0,054 mm Hg in N_2 untersucht.

b) Es wurde festgestellt, daß die Größe der Ionisation positiver K-Ionen maximal von der Größenordnung 10^{-2} Proz. ist; daher eignet sich die Gegenfeldmethode nicht für derartige Untersuchungen, da diese Ionisation durch andere viel stärkere sekundäre Erscheinungen überdeckt wird.

c) Durch das Auftreffen positiver K-Ionen auf Platin wird eine Sekundäremission ausgelöst, die schon bei sehr kleinen Geschwindigkeiten der positiven Ionen beginnt. Sie betrug bei 28 V etwa 0,01 Proz. und stieg bei 128 V bis auf 1,2 Proz.

d) Diese Sekundäremission des Platins ist stark erhöht, wenn die Oberfläche des Metalls mit einer adsorbierten Schicht von N_2 Molekülen bedeckt ist; jedoch verschwindet diese Erhöhung sofort, wenn das Metall entgast wird.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich Herrn Prof. E. Badareu für die Anregung zu dieser Arbeit, ihre materielle Unterstützung und die im Laufe der Arbeit mir erteilten Ratschläge meinen besten Dank ausspreche.

Literaturangabe.

1) G. Joos u. H. Kulenkampff, Physik. Zeitschr. **25**, 257, 1924.
2) J. Franck, Zeitschr. f. Phys. **25**, 312, 1924; Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 3. Reihe, III, 29, 1922.
3) E. v. Bahr u. J. Franck, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **16**, 57, 1914.
4) W. J. Pawlow, Proc. Roy. Soc. London (1) **90**, 398, 1914.
5) Fr. Horton and A. C. Davies, Proc. Roy. Soc. London (1A) **95**, 333, 1919.
6) John T. Tate, Phys. Rev. **23**, 293, 1924.
7) W. J. Hooper, Journ. Frankl. Inst. **201**, 311, 1926.
8) A. J. Saxton, Phil. Mag. **44**, 809, 1922.
9) R. M. Sutton, Phys. Rev. **33**, 364, 1929.
10) J. W. Jackson, Phys. Rev. **23**, 524, 1926.
11) E. Badareu, Bul. Facult. Stiinţe, Cernăuţi, III, 1, 1929.
12) H. A. Barton, G. P. Harnwell and C. H. Kunsman, Phys. Rev. **27**, 739, 1926.
13) G. Niese, Physik. Zeitschr. **24**, 12, 1923.
14) H. P. Waran, Phil. Mag. **42**, 246, 1921.
15) C. Ramsauer, Physik. Zeitschr. **28**, 858, 1927.
16) K. T. Compton and C. C. Van Voorhis, Phys. Rev. **26**, 436, 1925.
17) A. J. Dempster, Phil. Mag. **3**, 115, 1927.
18) F. M. Durbin, Phys. Rev. **30**, 844, 1927.
19) G. P. Harnwell, Phys. Rev. **31**, 634, 1928.
20) E. Badareu, Physik. Zeitschr. **25**, 137, 1924.

Cernăuţi (Rumänien), Instit. f. exp. Physik der Universität, September 1929.

(Eingegangen 15. September 1929.)

*) Es muß betont werden, daß die Sekundäremission erst von 28 V Ionengeschwindigkeit aufwärts quantitativ verfolgt werden konnte, jedoch qualitativ abwärts bis zu 20 V beobachtet wurde.

Digitized by Google

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES V. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN PRAG VOM 15.—21. SEPTEMBER 1929.

A. Sommerfeld (München), Einige grundsätzliche Bemerkungen zur Wellenmechanik.

Die Herren Ph. Frank und R. v. Mises haben einen allgemeinen erkenntnis-theoretischen Standpunkt eingenommen. Ich werde unsystematischer vorgehen, indem ich einige wenige, noch dazu ziemlich bekannte Dinge aus der tatsächlichen Entwicklung der physikalischen Theorie während der letzten Jahre beleuchte. Über den Erfolg und die Notwendigkeit dieser Entwicklung besteht volle Übereinstimmung zwischen meinen Vorrednern und mir. Dagegen fürchte ich, daß wir in der Bewertung der philosophischen Hintergründe ziemlich weit voneinander abweichen.

1. Angebliche Beschränkung der neuen Theorie auf beobachtbare Größen.

Es ist unverkennbar, daß der große Mach bei der Schaffung der neuen Phase der Quantentheorie Pate gestanden hat. Wenn Heisenberg in seiner ersten quantenmechanischen Arbeit die Abkehr vom Modell, die Beschränkung auf beobachtbare Größen, die Schaffung eines abstrakten Quantenformalismus als Leitmotiv verkündete, so lag das ganz im Sinne der Machschen Philosophie. Und in diesem Falle wirkte, wie Sie alle wissen, die Machsche Philosophie ausnahmsweise befruchtend. Denn die von Heisenberg eingeführten nichtkommutativen Symbole und die daran anschließenden Matrixelemente haben sich (auch außerhalb des Rahmens der eigentlichen Matrixrechnung) als fundamental erwiesen.

Ich sagte, daß die Machsche Philosophie hier ausnahmsweise fruchtbar gewirkt habe. In der Tat glaube ich, daß ihre Wirkung auf die Physik in der Regel die umgekehrte war. Ich brauche nur auf die sogenannte Energetik hinzuweisen, die auf Machschem Boden gewachsen war und sich ebenfalls auf die beobachtbaren, energetisch nachweisbaren Größen beschränken wollte; oder auf Machs Mißtrauen gegen die Atomistik; oder auf die Tatsache, daß ein bedeutender Brünner Physiker, der sich zu enge an die positivistischen Forderungen anschloß, fast vergeblich gearbeitet hat. Glücklicherweise hat Einstein bei dem Ausbau der relativistischen Invarianz gegen die Machsche Auffassung der Naturgesetze gefehlt, wie ihm dieser bekanntlich einwandfrei bezeugt hat. Noch stärker als gegen den Machschen Positivismus sträubt sich mein Gefühl gegen den Jamesschen Pragmatismus. Der Physiker erfindet keine Naturgesetze, sondern er hat dankbar dafür zu sein, daß es ihm vergönnt ist, einen Bruchteil von der großartigen Einheit und Harmonie der Naturgesetze zu entdecken. Die Überzeugung von der mathematischen Ordnung der Natur, die unabhängig von dem forschenden Subjekt und über jeden Konventionalismus erhaben ist, drängt sich bei der Entwicklung der neueren Physik je länger je mehr auf.

Der Fehler der älteren Quantentheorie war nicht die Einführung unbeobachtbarer Größen, sondern zu viel Vertrauen auf die klassische Mechanik. Die Wellenmechanik, welche diesen Fehler so glänzend gut gemacht hat, führt unbeobachtbare Größen in viel weiterem Umfange ein, als die alte Quantentheorie. In der Tat sind wir mit Schrödinger darin einig, daß die unendliche Mannigfaltigkeit der Funktionswerte des Feldes der Materiewellen nicht direkt beobachtbar ist und daß nur gewisse Größen, die sich quadratisch aus der ψ-Funktion berechnen, physikalische Bedeutung haben.

Auf die Gefahr hin, allzu Bekanntes zu wiederholen, weise ich auf die Analogie mit dem elektromagnetischen Felde hin. Auch hier sind die Feldgrößen selbst unbeobachtbar. Nur die quadratischen Größen des Energie- und Impulstensors, insbesondere das Produkt aus Feldstärke mal Divergenz des Feldes, welches ja die ponderomotorische Kraft definiert, lassen sich physikalisch deuten und beobachten. Aber die einfachen mathematischen Gesetze, die Differentialgleichungen Maxwells oder die Wellengleichungen Schrödingers, gelten nicht für diese quadratischen Größen, sondern für die linearen Feldgrößen resp. die ihnen analoge ψ-Funktion. Diese sind die unentbehrlichen, meta-physikalischen Elemente der Theorie. Sie ausschalten zu wollen, wäre in hohem Grade unphysikalisch und unökonomisch.

2. Die Rolle des Atommodelles in der Wellenmechanik, das Elektron als Korpuskel.

Man hat in den Anfängen der Wellenmechanik einen Parallelismus konstruieren wollen zwischen den Maxwellschen Äthermodellen und den Maxwellschen Gleichungen einerseits, dem

Digitized by Google

Bohrschen Atommodell und der Schrödinger-Gleichung andererseits. So wie die bizarren Äthermodelle mit ihren Zahnrädern und Kreiseln überflüssig geworden und im Sinne von Hertz restlos durch die Maxwellschen Gleichungen ersetzt sind, so sollte auch das Planetenmodell verdrängt werden durch die Schrödinger-Gleichung. Aber dieser Vergleich ist irrig. Wir können die Äthermodelle aus der Maxwellschen Theorie herausschneiden, ohne die Gleichungen zu beschädigen. Wollte man aber das Atommodell aus der Schrödinger-Gleichung entfernen, so würde sie inhaltlos werden. Das Atommodell steckt, wie oft hervorgehoben, in der Hamiltonschen Funktion, die die Wellengleichung bestimmt, insbesondere in der in die Wellengleichung eingehenden potentiellen Energie und ist ein integrierender Bestandteil der Wellengleichung.

Die potentielle Energie ist Funktion der Koordinaten von Kern und Elektronen. Beide sind dabei als Korpuskeln gedacht. L. de Broglie plante ursprünglich, das Elektron als singuläre Stelle eines Wellenzuges zu konstruieren. Aber die eigentliche Definition des Wellenzuges mittels der Wellengleichung setzt bereits das Elektron als punktförmige Korpuskel voraus. Der entscheidende Fortschritt von Schrödinger über de Broglie hinaus bestand gerade darin, daß jede Singularität des Wellenbildes verboten wurde. Die eindeutige Definition der Wellenfunktion steht und fällt mit der Forderung der Stetigkeit und Eindeutigkeit des ψ-Feldes. Man ist sich wohl heute allgemein darüber einig, daß die stetige ψ-Funktion ein Maß für die Wahrscheinlichkeit bedeutet, das (als Korpuskel gedachte) Elektron an der gerade betrachteten Stelle des q-Raumes anzutreffen.

Weder das Planetenmodell ist durch die neue Mechanik abgeschafft, noch das punktförmige (positive oder negative) Elektron. Nur die mathematische Methode ihrer Behandlung ist geändert.

3. Die Quantenbedingungen, aber nicht die Quanten werden überflüssig.

Ein erster Erfolg der neuen Methode besteht, wie Sie wissen, darin, daß das besondere Axiom der ganzzahligen Quantenregeln überflüssig wird. Dieses Axiom wird ersetzt durch die einfache Eindeutigkeits- und Stetigkeitsforderung für die ψ-Funktion einschließlich ihrer Grenzwerte. Der Wegfall eines besonderen Axioms bedeutet stets eine Vereinheitlichung und zugleich eine Vereinfachung der Theorie, auch wenn dadurch der mathematische Apparat der Theorie beschwert werden sollte. Übrigens ist die Beschwerung im Falle der Wellenmechanik nicht groß. Probleme, die sich früher in elementarer Form durch Separation behandeln ließen, lassen sich auch wellenmechanisch separieren, und zwar Schritt für Schritt parallel zu dem Integrationsverfahren der älteren Theorie. Probleme, die früher Störungsrechnung erforderten, müssen auch jetzt durch ein Störungsverfahren approximiert werden, das, verglichen mit der astronomischen Störungsrechnung der alten Theorie, eher einfacher als komplizierter ist.

Die Hauptsache ist aber nicht die Frage nach der Einfachheit, sondern die nach der Richtigkeit. Die alten Quantenregeln trafen nur in Sonderfällen das Richtige, beim Kepler-Problem, beim Stark-Effekt erster Ordnung usw. Ihr wellenmechanischer Ersatz dagegen liefert unter allen Umständen zuverlässige Resultate. Dabei lehrt die schöne Methode von Wentzel und Brillouin daß die alte Quantenregel $\int p\,dq = nh$ von selbst als erste Näherung eines etwas kühnen Approximationsverfahrens aus der neuen Theorie, nämlich aus der Eindeutigkeitsforderung für die ψ-Funktion, heraus springt. Ich darf vielleicht bei dieser Gelegenheit einschalten, daß die Verschärfung dieses Approximationsverfahrens, die ich in meinem wellenmechanischen Ergänzungsbande angegeben habe, bei näherem Zusehen auf einem Zirkelschlusse beruht, worauf ich von Herrn Bartels in Magdeburg freundlichst aufmerksam gemacht worden bin. Man muß, um die dortigen Schlüsse aufrecht halten zu können, nicht nur die Form der Eigenfunktionen, sondern auch die Eigenwerte selbst als bekannt ansehen.

Anch in Hinsicht auf die Allgemeingültigkeit ist die Wellenmechanik der alten Theorie überlegen. Die alten Quantenregeln ließen sich überhaupt nur für separierbare Probleme formulieren oder mittels Störungsrechnung für Probleme, die schrittweise der Separierung näher gebracht werden können. Dagegen ist die Forderung der eindeutigen und stetigen Wellenfunktion begrifflich unabhängig von dem analytischen Charakter des Problems.

Statt Quantenzahlen kann man mit Schrödinger „Nummer der Eigenwerte" oder „Index der Eigenfunktionen" sagen. Dabei ist daran zu erinnern, daß die neue Theorie ebenso wie die alte gerade soviel Indizes (Quantenzahlen) liefert als das Problem Freiheitsgrade hat und daß in den separierbaren Fällen ihre Zuordnung zu den Koordinaten, den radialen, azimutalen, parabolischen usw., dieselbe bleibt wie früher.

Wenn somit das Postulat der Quantenregeln hinfällig ist und sogar der Name der Quantenzahlen vermieden werden kann, sind dann die Quanten überhaupt aus der neuen Theorie verschwunden? Sicherlich nein! Schon der erste Ansatz von de Broglie, der bei konservativen

Digitized by Google

Systemen die Schwingungszahl ν aus der Beziehung $h\nu = E$ definiert, enthält die Quanten, und zwar in der ursprünglichen Planckschen Form. Dasselbe gilt von der allgemeineren Operationsregel, nach der man, auch bei nichtkonservativen Systemen, die Differentialquotienten der Wirkungsfunktion zu ersetzen hat durch Differentialoperationen mal $h/2\pi i$.

4. Struktur der Matrixelemente, erweiterte Form der Kausalität.

So wie die Quantenregeln wird auch das Korrespondenzprinzip in der neuen Theorie überflüssig; so wie jene wird dieses verschärft und berichtigt. Das Korrespondenzprinzip diente u. a. dazu, die Auswahlregeln, die den Übergang zwischen den Quantenzuständen regulieren, verständlich zu machen. Diese Regeln folgen jetzt aus der formelmäßigen Definition der Übergangswahrscheinlichkeiten durch die sog. Matrixelemente der Koordinaten.

Bekanntlich verdankt man die Einführung dieser Elemente der Heisenberg-Born-Jordanschen Theorie. Schrödinger suchte sie der Wellenmechanik anzupassen, indem er sie als Momente der elektrischen Ladungsdichte erklärte. Sie sind aber nicht Größen, die den einzelnen Zustand des Systems charakterisieren, sondern den Übergang aus einem Anfangszustand in einen Endzustand. Es handelt sich also nicht um Dichte oder Moment eines Zustandes, sondern um etwas wie die kombinierte Dichte, das kombinierte Moment zweier Zustände. Schrödinger machte anfangs, um diesen kombinierten Größen eine mehr als formale Bedeutung zu geben, die etwas künstliche Annahme, daß beide Zustände koexistieren sollten. Demgegenüber scheint es sachgemäßer, die Matrixelemente rein formal als die beste zur Zeit verfügbare Formulierung des Strahlungsvorganges in die Wellenmechanik zu übernehmen. Wir werden sogleich auf die tiefere Bedeutung ihrer Struktur zurückkommen.

Zunächst zeigt die Ausrechnung der Matrixelemente, daß die Auswahlregeln mathematisch gleichbedeutend sind mit den bekannten Orthogonalitätseigenschaften der betr. Eigenfunktionen Sie zeigen aber weiter, nach einem Ansatz von Rubinowicz, daß die Auswahlregeln nur eine erste Näherung darstellen, daß sie nämlich unter Umständen das Auftreten sog. verbotener Linien erklären. Letztere ergeben sich zwar nicht als Dipol- aber als Quadrupolstrahlung. Ebenso ergibt sich die Polarisation und die Intensität der Spektrallinien aus dem gleichen mathematischen Ansatz.

Die Matrixelemente bestimmen sich aus dem Produkt der Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 des Anfangs- und Endzustandes. Beide Zustände gehen gleichberechtigt in sie ein.

Die Kausalität des 18. Jahrhunderts, die aus der Alleinherrschaft der klassischen Mechanik erwachsen war, bestimmte durch Anfangslage und Anfangsgeschwindigkeit den Ablauf der Erscheinungen. Heisenberg betont, daß Anfangslage und Anfangsimpuls nicht gleichzeitig gegeben werden können. Ich möchte daneben hervorheben, daß die Quantenfragen, die uns hier interessieren, so gestellt sind, daß sie die Beziehung zwischen zwei Zuständen betreffen. Die Kausalität des 20. Jahrhunderts darf sich nicht auf den Anfangszustand beschränken, sondern muß den Endzustand als mitbestimmendes Moment in Rechnung setzen. Die Quantenphysik schafft sich so eine neue Form der Kausalität, welche von der mechanischen Zwangsläufigkeit verschieden ist und der Vielheit der Quantenübergänge Rechnung trägt. Die Frage ist nicht mehr: „Gegeben der Anfangszustand in allen Details. Welches ist der Folgezustand?" Zu dieser Fragestellung reicht die Genauigkeit der Kenntnis des Anfangszustandes gar nicht aus. Sondern die Frage ist: „Gegeben gewisse Kennzeichen des Anfangszustandes, z. B. seine Energie oder seine Quantenzahlen, und gegeben eine allgemeine Kenntnis der möglichen Endzustände. Welches ist die Wahrscheinlichkeit des Übergangs aus jenem Anfangszustand in einen dieser Endzustände". Der Folgezustand ist somit nicht zwangläufig, sondern nur konditionell bestimmt, auf Grund einer gewissen Voraussicht der zulässigen Möglichkeiten. Ob man dabei überhaupt noch von Kausalität sprechen soll, kann man bezweifeln. Man könnte auch Finalität sagen, da ja die Natur des Endzustandes wesentlich in die mathematische Formulierung des Geschehens eingeht. Um aber die Idee der Zweckmäßigkeit, welche mit dem Worte Finalität vielfach verknüpft wird, auszuschließen, wollen wir lieber von einer bedingten oder erweiterten Form der Kausalität sprechen, bedingt durch die quantenmäßige Vielfachheit der möglichen Endzustände, erweitert durch die Voraussicht dieser Endzustände und ihrer Eigenfunktionen. Diese Form der Kausalität ist den Bedürfnissen des physikalischen Experimentes, wie wir noch an Beispielen sehen werden, aufs beste angepaßt. Ich glaube auch, daß wir auf diesem Wege den Bedürfnissen der Biologie entgegenkommen, welche mit dem reinen Mechanismus nicht auszukommen scheint und der Wahrscheinlichkeit mehr Raum lassen muß, als es die klassische Physik tat.

Übrigens spiegelt schon das Grundgesetz der Spektroskopie, das Kombinationsprinzip, die Struktur der Matrixelemente wieder. Auch die

Digitized by Google

Frequenz der Ausstrahlung bestimmt sich ja aus Anfangs- und Endzustand zugleich, nämlich als Differenz der beiden Energie- oder Eigenwerte. Die Gleichheit von Emissions- und Absorptionslinien wird hiernach viel merkwürdiger als sie es in der alten Mechanik war, wo man annehmen konnte, daß sich das Atom bei Emission und Absorption in demselben Zustande befinde. Jetzt müssen wir auch in dieser Gleichheit einen Hinweis auf die Verknüpfung von Anfangs- und Endzustand im Naturgeschehen sehen, also einen Hinweis auf die erweiterte Kausalität der Quantenphysik.

5. Einschaltung über den Photoeffekt am Atom.

Ich möchte hier ein Wort einschalten über den Photoeffekt am einzelnen Atom. Dieser läßt sich bei kurzwelligen Licht, d. h. bei Röntgenstrahlen, z. B. mittels der Wilson-Kammer, beobachten. Man erhält dabei ein Verteilungsgesetz für die Photoelektronen, welches zeigt, daß die Photoelektronen von dem elektrischen Vektor der Röntgenstrahlung in Freiheit gesetzt werden. In erster Näherung ergibt sich eine um diesen Vektor symmetrische Verteilungskurve. In zweiter Näherung, d. h. bei härterer Strahlung, eilt die Verteilungskurve im Sinne des Lichtdrucks vor. Die Voreilung ist nach den neuesten Messungen (Auger, Williams, Nuttall und Barlow) größer als die elementare Betrachtung des Lichtdrucks erwarten läßt.

Wentzel hat das Problem der Photoemission am Wasserstoffatom wellenmechanisch behandelt. Durch das auffallende Röntgenlicht wird das Elektron des Wasserstoffatoms mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu dem Energieniveau $h\nu$ des auffallenden Lichtes emporgehoben und als Photoelektron emittiert. Die Emissionsrichtung ist natürlich nur statistisch bestimmt. Wentzel erhält in erster Näherung für die Häufigkeit der Emissionsrichtungen das $\cos^2\vartheta$-Gesetz. Ich habe in meinem „Wellenmechanischen Ergänzungsbande" die Rechnung weiter geführt und die Voreilung bestimmt. Gegenüber der nach dem Strahlungsdruck erwarteten Voreilung erhielt ich den Faktor 9/5, welcher gut mit den genannten Messungen übereinzustimmen schien. Ich habe mich aber inzwischen überzeugt, daß die dortige Rechnung aus verschiedenen Gründen fehlerhaft war. Die genaue Rechnung, die in der englischen Übersetzung meines Ergänzungsbandes mitgeteilt ist, ergibt den Faktor 2 statt 9/5. Dies gilt für den Wasserstoffgrundzustand oder allgemeiner für die K-Schale der Atome; für die L-Schale ändern sich die Verhältnisse, nicht nur bezüglich der Voreilung, sondern auch bezüglich des $\cos^2\vartheta$-Gesetzes.

Was uns hier an diesem Spezialproblem interessiert, ist einmal der allgemeine statistische Charakter der wellenmechanischen Methode. Dieser deckt sich vollkommen mit dem statistischen Charakter der betr. Experimente. Sodann interessiert uns der unerwartete Zahlenwert für die Voreilung. Es scheint, daß die Wellenmechanik von der Statistik des Elektrons im Atominnern mehr weiß, als wir ihr zutrauen möchten. Daß das Photoelektron durchschnittlich mehr Vorwärtsimpuls mitbringt, als wir elektromagnetisch erwarten, heißt doch wohl, daß die auffallende Lichtwelle stärker auf ein Elektron wirkt, wenn es sich im Sinne des Lichtstrahls bewegt, als wenn es rückläufig ist.

6. Bemerkungen über die Natur des Elektrons.

In die Schrödingersche Wellengleichung geht das einzelne Elektron als punktförmige Korpuskel von sphärischer Symmetrie ein. Nach Uhlenbeck und Goudsmit muß man aber um den spektroskopischen Gesetzen zu genügen, dem Elektron axiale Symmetrie, nämlich Drall und magnetisches Moment zuschreiben. Demgegenüber zeigt Dirac, daß Drall und Magnetismus automatisch sich einstellen, wenn in geeigneter Weise für die relativistische Invarianz gesorgt wird. Man wird also statt vom Spinelektron oder vom Magnetelektron richtiger vom relativistischen Elektron sprechen. Auch meine alte Feinstrukturformel ist, nach ihrer ursprünglichen Ableitung aus der klassischen Theorie und ihrer neuesten Ableitung aus der Diracschen Theorie, eine relativistische Formel. Bei der geometrischen Handhabung des Vektorgerüstes dagegen wird man, sofern man nicht auf seine eigentliche analytische Grundlage, d. h. auf die Diracsche Theorie zurückgehen will, bequemer Weise auch weiterhin mit Drall und Magneton operieren dürfen.

Bekanntlich hat Eddington aus der Diracschen Theorie in Verbindung mit dem Pauli-Verbot die kühne Folgerung gezogen, daß die Feinstrukturkonstante $\alpha = 2\pi e^2/hc$ den Wert 1/136 haben sollte. Zweifellos ist die Schlußweise von Eddington nicht bindend. Wenn ich trotzdem in dem kürzlich erschienenen Planck-Heft der Naturwissenschaften für die Eddingtonsche Vermutung eintrat, so geschah dies unter dem Eindruck der Chicagoer Messungen von Compton und Bearden (Photographie des $K\alpha$-Dubletts von Cu an einem künstlichen Gitter in erster bis siebenter Ordnung mit erstaunlicher Schärfe der Linien). Während meines Aufenthalts in Amerika wurde von den Autoren als vorläufiges Ergebnis dieser Messungen mitgeteilt, daß sich aus ihnen die reziproke Feinstrukturkonstante

Digitized by Google

zu 135,9 errechne, also in bester Übereinstimmung mit Eddington. Inzwischen aber ist die endgültige Publikation von Herrn Bearden in den Proceedings der Nat. Academy erschienen. Sie liefert auf Grund einer verbesserten Kalibrierung der Maßstäbe für die genannte Größe statt 135,9 den Wert 136,6. Dieser Wert bedeutet sicherlich keine Bestätigung von Eddingtons These. Ich möchte daher die gegenwärtige Gelegenheit benutzen, um meine Schlußbemerkungen in dem Artikel des Planck-Heftes zurückzunehmen. Ich möchte ferner hinzufügen, daß der von Bearden mitgeteilte neueste Wert von e rund $4{,}80 \cdot 10^{-10}$ beträgt. Neue Messungen von e/m, über die Herr Kirchner berichten wird, gewinnen im Zusammenhang mit diesem Wert von e und im Zusammenhange mit dem Wert der Rydberg-Frequenz ein aktuelles Interesse

7. Monismus oder Dualismus.

Das größte physikalische Ereignis der letzten Jahre ist zweifellos der Nachweis von der Beugung der Elektronen. Die ersten und wichtigsten Versuche verdanken wir Davisson und Germer, die schönsten Kikuchi. Durch diese Versuche ist nicht nur die kühne These von der de Broglieschen Wellenlänge bewiesen, sondern die ganze Methode der Wellenmechanik hat experimentelle Realität gewonnen. Wir betonen besonders einen Punkt: Trotzdem bei derartigen Beugungsversuchen der Anfangszustand für alle Elektronen nach Ort und Geschwindigkeit im wesentlichen derselbe ist, geht ein Teil derselben unabgelenkt durch das Kristallgitter hindurch, ein anderer Teil wird in das erste Beugungsmaximum, ein anderer in das zweite usw. geworfen.

Ist das nun der gefürchtete Indeterminismus in der Physik? Als Fraunhofer die wundervolle Regelmäßigkeit seiner Beugungsbilder studierte, hatte er nicht den Eindruck des Indeterminismus. Als Rowland die Fraunhoferschen Beugungsgitter vervollkommnete, war er der vollen Bestimmtheit der Lichtwege und der Wellenlängen gewiß. Ebenso sind die Laue-bilder ein Muster von Gesetzmäßigkeit und die Kikuchischen Bilder der Elektronenbeugung am Glimmer haben genau den gleichen Typus. Indeterminismus herrscht hier nur bezüglich des Ortes von Lichtquant oder Elektron, nicht bezüglich des physikalischen Geschehens. Die tatsächlichen Ergebnisse der Beugungsversuche werden durch die statistische Methode der Wellenmechanik ebenso vollkommen gedeckt wie die Tatsachen des lichtelektrischen Effekts oder wie die der Atomstruktur. Zu einer pessimistischen Resignation, wie sie der bedeutende amerikanische Physiker Bridgman in einem viel gelesenen Artikel vertritt, scheint mir kein Grund vorzuliegen.

Wir betonten eingangs, daß wir die korpuskulare Natur des Elektrons im Ansatz der Wellengleichung nicht entbehren können. Wir sehen jetzt aus den Beugungsversuchen, daß wir die Wellennatur des Elektrons nötig haben, nicht nur im Atom, sondern auch im Kathodenstrahl. Wir verstehen damit zugleich den Widerspruch, der die Optik verzerrt hat. Wir wissen, daß das Licht sich in Wellen ausbreitet; aber wir können die Korpuskel des Lichts, das Lichtquant, nicht entbehren, wenn wir uns z. B. vom Compton-Effekt oder vom Raman-Effekt eine kausale Vorstellung machen wollen. Das Elektron läßt sich in der Elektronenwelle ebensowenig lokalisieren, wie das Lichtquant in der Lichtwelle. Heisenberg gibt uns in seiner Unbestimmtheitsrelation den allgemeinen Grund dafür an und stellt diese Tatsache in einen allgemeinen Rahmen. Wir haben keinen Grund, die Korpuskelvorstellung beim Elektron oder die Wellenvorstellung beim Licht als die wahre Natur desselben zu erklären. Welle und Korpuskel sind koordiniert. Um die Ausbreitung der Korpuskeln zu verfolgen, brauchen wir die Welle, um den Energieumsatz der Welle zu verstehen, brauchen wir die Korpuskeln.

Das sind die beiden komplementären oder reziproken Beschreibungen der Naturerscheinungen, von denen Bohr gesprochen hat, die wellentheoretisch-unkausale und die korpuskular-kausale. Die Welle ist in Raum und Zeit wohldefiniert, die Korpuskel, obzwar zunächst punktförmig gedacht, läßt sich nicht oder nicht vollständig raum-zeitlich lokalisieren. Bei der Welle operieren wir mit den statistischen Feldvorstellungen, bei der Korpuskel mit den kausalen Stoßgesetzen, d. h. mit der Erhaltung von Energie und Impuls.

Wird sich dieser Dualismus heben lassen? Es sieht nicht so aus, als ob dies in der physikalischen Arena möglich sein wird. Eher vielleicht durch eine Art philosophischer Synthese. Wir erinnern uns an die Monaden von Leibniz, die eine Zwitternatur haben sollten, teils geistig, teils körperlich. Der schöne Aufsatz Bohrs im letzten Planck-Heft der Naturwissenschaften deutet physiologische und psychologische Dinge an, die in dieselbe Richtung zielen.

Weder der materialistische noch der spiritualistische Monismus hat bisher die Zwitternatur des organischen Daseins in Leib und Seele befriedigend gelöst. Jetzt sehen wir einen ähnlichen Dualismus in den Grundlagen der Physik auftreten. Gewiß sollen wir uns nicht leichten Herzens damit zufrieden geben. Wenn aber in der Physik wirklich beide Arten der Betrachtung sich

Digitized by Google

als unentbehrlich erweisen sollten, so könnte dies vielleicht auch auf die unendlich viel schwierigeren, unendlich vorsichtig anzufassenden, aber nicht aus der Welt zu schaffenden Fragen des Zusammenwirkens von Seele und Leib ein halbes Licht werfen. Aber glücklicherweise gibt es für unsere Generation noch genug auf dem solideren Boden der realen Physik zu tun.

W. I. Romanoff (Moskau), Über Attraktionserscheinungen des Quecksilbers in hohem Vakuum. Der Vortrag wurde aus äußeren Gründen nicht gehalten.

Die Attraktionserscheinungen des Quecksilbers, die experimentell von Hagen[1]) und E. Metelkina[2]) studiert waren, waren theoretisch von T. Schimizu und K. Umeda[3]) untersucht worden.

Die letzten Forscher, wie auch E. Metelkina, haben, bei nicht sehr hohem Vakuum im ersten Stadium des Klebens, die in der Kapillare des Mc Leodschen Manometers gebliebene Luft in eine kleine Blase verdichtet gefunden, die leicht mit Hilfe einer Lupe, oder gar mit bloßem Auge beobachtet werden kann.

Vor dem Moment des Abreißens des Quecksilbers in der Kapillare vergrößert sich das Volumen der Blase ein wenig.

Dieses Stadium der Attraktion haben T. Schimizu und K. Umeda als Pseudoattraktion bezeichnet, zum Unterschied von der wirklichen Attraktion des Quecksilbers mit dem Glase bei Abwesenheit der Blase.

Eine genaue Beobachtung dieser Erscheinung zeigte bei genügend hohem Vakuum das Verschwinden dieser Blase und das Beginnen jenes Stadiums, das der wirklichen Attraktion des Quecksilbers entspricht. Jedenfalls gelang es nicht mehr, diese Blase bei Beobachtungen mit einer Lupe zu entdecken (stärkere Vergrößerungen waren nicht angewandt worden).

Die Pseudoattraktionstheorie, aufgestellt von T. Schimizu und K. Umeda, entspringt aus der Vorstellung über das Gleichgewicht zwischen dem Luftdrucke in der Blase und den Kohäsionskräften des Quecksilbers entlang dem Berührungsrande des Quecksilbers mit den Kapillarwänden.

In der vorliegenden Arbeit werden einige Vorstellungen über den Mechanismus der Kohäsion des Quecksilbers mit den Wänden der Röhre entwickelt, die es ermöglichen, sich mit dieser Frage zu beschäftigen für den Fall des Eintritts einer wirklichen Attraktion, in welchem die Bildung der Gasblase ausbleibt. Anfangs ist diese Attraktion immerhin nicht stark, da eine sehr dünne, wenn auch unbemerkbare Gasschicht eine hinreichend feste Kohäsion zwischen Quecksilber und Glas verhindert.

Bei fortschreitender Erhöhung des Vakuums wird die Restschicht des Gases immer dünner, entsprechend verstärkt sich die Kohäsion, wobei die hängende Quecksilbersäule immer länger wird.

Über den Mechanismus dieser Erscheinung kann man folgende Voraussetzungen machen:

Im Laufe des Gasauspumpens befreit sich die Oberfläche des Quecksilbers und des Glases vom adsorbierten Gase, wobei die dichte Schicht dieses Gases, welche bei Atmosphärendruck die Oberfläche aller Körper bedeckt, mit der Verdünnung des Gases allmählich in das Vakuum sich verflüchtigt. Bei hohem Vakuum vermindert sich also die Menge des durch die Oberfläche adsorbierten Gases. Bei inverser Komprimierung des Gases mit Hilfe des McLeodschen Manometers entsteht umgekehrt die Gasadsorption sowohl durch das Quecksilber als auch durch die Glaswände des Kapillarrohres, auf deren Oberflächen das Gas sich verdichtet.

Die Attraktion zwischen den Oberflächen des Quecksilbers und des Glases (oder zwischen den auf ihren Oberflächen verdichteten Gasschichten) kann nur dann zustande kommen, wenn die Entfernung zwischen ihnen von derselben Größenordnung wie der Radius der Wirkungssphäre ist, d. h. oder wenn das Restgas eine Schicht bildet, deren Dicke bei dem Drucke des komprimierten Gases nicht größer als der Radius der Wirkungssphäre ist.

Diese Attraktionskräfte sind elektrische Kräfte die zwischen den entgegengesetzt geladenen Molekularteilen des Quecksilbers und des Gases wirken. Ihr Potential φ kann bekanntlich durch die Formel

$$\varphi = -\frac{a}{r^n} + \frac{b}{r^m} \qquad (1)$$

ausgedrückt werden, wo a und b Molekularkonstanten und r die Entfernung zwischen den Ionen darstellt. Für n kann man 1 setzen und für $m = 9$.

Da wir nur die Abreißkräfte messen, können wir das zweite Glied der Formel (I) weglassen, und einfach mit dem Coulombschen Gesetz rechnen.

Wir nehmen weiter an, daß der $m$te Teil des Gases durch die Oberflächen des Quecksilbers

1) C. Hagen, Physik. Zeitschr. **27**, 47, 1926.
2) E. Metelkina, Journ. d. angew. Phys. **5**, 51, 1928 (russisch).
3) T. Schimizu u. K. Umeda, Jap. Journ. of Phys. IV, 55, 1926—27.

Digitized by Google

und des Glases adsorbiert wird, und der 1—$m$te im Gaszustande zwischen Glas und Quecksilber sich befindet.

Außerdem nehmen wir an, daß wir hier den Zustand des beweglichen Gleichgewichts haben, wobei ein Teil der adsorbierten Molekeln in die Gasschicht übergeht und die Molekeln aus der Gasschicht wieder teilweise auf der Oberfläche des Quecksilbers und des Glases adsorbiert werden.

Wenn die Quantität des Gases so gering ist, daß ihr adsorbierter Teil die Oberflächen des Quecksilbers und des Glases nicht mit einer monomolekularen Schicht bedeckt, dann haben wir die Attraktion:

1. zwischen den reinen Oberflächen des Glases und des Quecksilbers,

2. zwischen der reinen Oberfläche des Glases oder des Quecksilbers und der monomolekularen Schicht auf der gegenübergelegenen Oberfläche, und endlich

3. zwischen den monomolekularen Gasschichten.

Diesen Fall wollen wir jetzt betrachten.

Stellen wir uns vor, daß die Molekeln des adsorbierten Gases durch die Attraktionskräfte zwischen den entgegengesetzt geladenen Teilen der Gas- oder Quecksilbermolekeln und Gasmolekeln festgehalten werden, wobei es auf der Oberfläche des Glases und des Quecksilbers Stellen gibt, die einerseits mit Gas bedeckt, andererseits frei von ihm sind.

Wenn es zwischen dem Quecksilber und Glase gar kein Gas geben würde, so könnten ihre Oberflächen sich einander nähern auf eine Distanz, die wir durch r_0 bezeichnen wollen. Bei Anwesenheit des Gases wollen wir den mittleren Abstand zwischen den Oberflächen durch r bezeichnen, wo $r = r_0 + r_1$ und r_1 jenen Abstand vorstellt, auf den sich im Durchschnitt bei der Anwesenheit des nichtadsorbierten Gases die Oberflächen des Quecksilbers und des Glases voneinander trennen. Diesen Prozeß können wir uns folgendermaßen vorstellen.

Auf der Oberfläche des Quecksilbers und des Glases befinden sich einzelne Punkte und Stellen, die mit Molekeln des Gases bedeckt sind. Infolge des dynamischen Zustandes des Gases werden sich ein und dieselben Stellen entweder bedecken mit Gas oder sich von ihm befreien.

Infolgedessen können die Oberflächen des Quecksilbers und des Glases sich entweder nähern bis zu einer Entfernung von r_0, oder sich in einigen Augenblicken voneinander entfernen auf eine Distanz $r_0 + d$, wo d jene Distanz darstellt, die von der Menge des nicht absorbierten Gases und seiner Temperatur abhängt. Die Oberflächen des Quecksilbers und des Glases werden somit eine größere oder kleinere Zeit sich voneinander in den Entfernungen entweder r_0 oder $r_0 + d$ befinden, was in jeder Zeit von der Menge des nicht absorbierten Gases abhängt. Diesen Zustand können wir als gleichwertig mit dem Falle ansehen, daß die Oberflächen des Glases und des Quecksilbers sich auf einen durchschnittlichen Abstand von $r_0 + r_1$ voneinander befinden.

Der Abstand r_1 muß der Menge des nichtadsorbierten Gases proportional sein, infolgedessen kann er durch die Formel

$$r_1 = \alpha (1 - m) \frac{W}{S} \quad . \qquad (2)$$

ausgedrückt werden, wo α der Proportionalitätskoeffizient, W das Volumen der Gasmolekeln, die durch das Mc Leodsche Manometer komprimiert sind, und S die Attraktionsfläche zwischen dem Quecksilber und dem Glase darstellen.

Folglich:

$$r = r_0 + \alpha (1 - m) \frac{W}{S} . \qquad (3)$$

Wir wollen zunächst die Attraktionskraft zwischen den Oberflächen des Quecksilbers und des Glases bestimmen, für den Fall, daß auf ihnen kein adsorbiertes Gas sich befindet.

Diese Attraktionskraft ist offenbar den Oberflächen des Quecksilbers und des Glases, die von dem adsorbierten Gas frei sind, proportional. Wenn wir durch S die ganze aktive Oberfläche der Kapillarröhre, auf der die Attraktion stattfindet, durch S_1 und S_2 den Flächeninhalt der Stellen, die auf dem Glase und dem Quecksilber mit Gas bedeckt sind, darstellen, so werden $S - S_1$ und $S - S_2$ die vom adsorbierten Gase freien Oberflächen sein. Auf den Quadratzentimeter der Schnittfläche der Kapillarröhre bezogen, werden die Größen der freien Oberflächen $\frac{S - S_1}{S_0}$ und $\frac{S - S_2}{S_0}$ sein, wo S_0 die Schnittfläche der Kapillaren ist.

Die Größe der Attraktion A muß dem Produkt $\frac{S - S_1}{S_0} \cdot \frac{S - S_2}{S_0}$ proportional und dem Quadrat der Entfernung r^2 umgekehrt proportional sein. So erhalten wir

$$A = a_1 \frac{\frac{S - S_1}{S_0} \cdot \frac{S - S_2}{S_0}}{\left[r_0 + \alpha (1 - m) \frac{W}{S}\right]^2}, \qquad (4)$$

wo a_1 den Proportionalitätskoeffizienten bedeutet.

Die Wechselwirkung zwischen den Oberflächen, die mit dem Gase bedeckt und von ihm frei sind, bezogen auf ein Quadratzentimeter

Digitized by Google

der Schnittfläche der Kapillarröhre, wird analog durch das Glied B dargestellt:

$$B = b_1\left[\frac{S_1}{S_0}\cdot\frac{S-S_2}{S_0}+\frac{S_2}{S_0}\cdot\frac{S-S_1}{S_0}\right], \quad (5)$$

wo b_1 die Funktion des Abstandes zwischen der mit monomolekularer Gasschicht bedeckten Fläche und der reinen Fläche ist, welche von den Materialkonstanten abhängig ist.

Endlich wird die Wirkung zwischen den mit Gas bedeckten Oberflächen, analog durch das Glied C dargestellt

$$C = c_1\frac{S_1}{S_0}\cdot\frac{S_2}{S_0}, \quad (6)$$

wo c_1 analog b_1 und vom Abstande zwischen den mit monomolekularer Gasschicht bedeckten Flächen abhängig ist.

Da wir aber den Fall betrachten, in dem die Menge des Gases so gering ist, daß sie nicht imstande ist die Oberflächen des Quecksilbers und Glases gänzlich mit monomolekularer Schicht zu bedecken, so können wir annehmen, daß bis zur vollständigen Bedeckung der beiden Oberflächen mit monomolekularer Schicht die Koeffizienten b_1 und c_1 konstante Größe behalten, d. h., daß der Abstand zwischen den Oberflächen an diesen Stellen konstant ist. In entgegengesetztem Falle hätten wir eine Anhäufung von Molekeln in einer Stelle und ihre Abwesenheit an anderen.

Das Gewicht der Quecksilbersäule von der Höhe h wird durch die drei Kräfte A, B und C kompensiert.

$$h\,dg = A + B + C. \quad (7)$$

Diese Gleichung können wir umformen, wenn wir berücksichtigen, daß das Volumen W der Gasmolekeln durch die Zahl der Molekeln in ein cm³ $N_0 = 2{,}77\cdot 10^{-19}$ bei Normaldruck und 0° C durch den Durchmesser σ der Molekel (für die Luft $\sigma = 3{,}1\cdot 10^{-8}$ cm) durch den Gasdruck p und die Temperatur t folgendermaßen ausgedrückt werden kann:

$$W = \frac{N_0\sigma^3 p\,V}{(1+\alpha t)p_0},$$

oder wenn wir $N_0/1+\alpha t$ durch N bezeichnen

$$W = \frac{N\sigma^3 p\,V}{p_0}.$$

Die Oberflächen S_1 und S_2 können durch das Volumen der Molekeln W dargestellt werden, indem wir beachten, daß $S_1 + S_2$ die Oberfläche, die das Gas mit einer monomolekularen Schicht von der Höhe σ und dem Volumen mW bedeckt, darstellt.

In der Tat

$$S_1 + S_2 = m\frac{W}{\sigma} = m\frac{N\sigma^2}{p_0}pv. \quad (8)$$

Wenn k der Verteilungskoeffizient des Gases zwischen den Oberflächen des Quecksilbers und des Glases ist, d. h.

$S_1 = k(S_1+S_2)$ und $S_2 = (1-k)(S_1+S_2)$ dann ist: $S_1 = km\frac{N\sigma^2}{p_0}\cdot pv$; $S_2 = (1-k)m\frac{N\sigma^2}{p_0}\cdot pv$ (9)

und die Gleichung (7) bekommt auf Grund der Formeln (4), (5), (6), (8) und (9) die Gestalt

$$h\,dg = -m^2k(1-k)\left(\frac{N\sigma^2}{p_0}\right)^2\cdot\left(\frac{pv}{S_0}\right)^2(2b_1-c_1)$$

$$+\frac{S}{S_0}m\frac{N\sigma^2}{p_0}\cdot\frac{pv}{S_0}\cdot b_1 + a_1\frac{\left(\frac{S}{S_0}\right)^2\frac{S}{S_0}\frac{N\sigma^2}{p_0}\cdot\frac{pv}{S_0}+m^2k(1-k)\frac{N\sigma^2}{p_0}\left(\frac{pv}{S_0}\right)^2}{\left[S_0+\alpha(1-m)\sigma\frac{S_0}{S}\cdot\frac{N_0\sigma^2}{p_0}\cdot\frac{pv}{S_0}\right]^2}.$$

Wenn wir folgende Abkürzungen einführen

$$\frac{pv}{S_0} = x;\ \frac{N\sigma^2}{p_0} = \varrho;\ \varrho x = y;$$

$$\frac{2b_1-c_1}{dg} = b;\ \frac{b_1}{dg} = a;\ \frac{a_1}{dg} = c$$

und $k = {}^1/_2$ annehmen (was bedeutet, daß das Gas gleichmäßig zwischen dem Glase und dem Quecksilber sich verteilt, was wohl kaum der Richtigkeit entspricht, aber beim Fehlen von experimentellen Daten am einfachsten anzunehmen wäre) stellt sich unsere Gleichung folgendermaßen dar:

$$h = a\frac{S}{S_0}my - b\frac{m^2}{4}y^2 + c\frac{\left(\frac{S}{S_0}-m\frac{Y}{2}\right)^2}{\left[r_0+\alpha(1-m)\sigma\frac{S_0}{S}y\right]^2}. \quad (10)$$

Aus dieser Gleichung sehen wir, daß die Höhe der hängenden Säule eine Funktion der Variablen y ist, oder, wenn man von der Konstante ϱ absieht, von der Größe $x = \frac{pv}{S_0}$, die das Produkt aus dem Drucke des Gases und dem Volumen des komprimierten Gases, geteilt durch die Fläche

Digitized by Google

des Kapillarschnittes, in dem die Attraktion des Quecksilbers beobachtet wird, darstellt.

Aus den hier entwickelten Vorstellungen kommen wir also zu dem Schluß, daß für verschiedene Volumina und Drucke, sowie für Kapillarröhren von verschiedenen Durchmessern die Klebhöhe immer dieselbe ist, im Falle x unverändert bleibt.

Dieses Resultat können wir als eine natürliche Folge aus den hier entwickelten Vorstellungen ansehen, da je größer die Fläche des Kapillarschnittes ist, mit desto feinerer Schicht das Gas zwischen den Oberflächen des Quecksilbers und des Glases adsorbiert und verteilt wird und desto stärker die Attraktion sein wird.

Den größten Wert von den drei Gliedern der Gleichung (10) hat bei geringem Druck das letzte Glied, da es die Wechselwirkung zwischen den vom Gas freien Oberflächen mißt, deren Abstand der kleinste und deren Gegenwirkung die größte ist.

Die zwei ersten Glieder messen die Zusammenwirkung der Stellen, die mit Gas bedeckt sind, und von denen die Bedeutung einer jeden mit der Vergrößerung des Druckes wächst.

Die Gleichung (10) ist durch die Annahme gewonnen, daß der Druck des Gases sehr klein ist. Die Menge des Gases darf nicht jene übertreffen, die mit monomolekularer Schicht die Oberflächen des Quecksilbers und des Glases in der Kapillarröhre bedecken kann; hierdurch wird das Gebiet der Anwendung der Formel (10) beschränkt.

Weiter folgt aus der Formel (10), daß die Länge der hängenden Quecksilbersäule von dem Verhältnis S/S_0 abhängt, wo S die aktive Oberfläche des Kapillarendes ist, d. h. jene Oberfläche, auf der die Attraktionskräfte sich zwischen der oberen Wand der Kapillarröhre und dem Quecksilber entwickeln. Diese Oberfläche S ist nicht identisch mit der geometrischen Oberfläche des Kapillarröhrenendes, da die Hagenschen Experimente zeigen, daß zum Beispiel bei einer Konusoberfläche keine Attraktion beobachtet werden kann, wenn die Erzeugenden der Konusfläche einen Winkel von 74^0 oder weniger miteinander bilden[1]).

Der Wert S hängt in bedeutendem Maße von der Form des Kapillarröhrenendes und von der vorangegangenen Bearbeitung dieser Oberfläche ab (Befreiung der Oberfläche von dem adsorbierten Gase). Der Wert von S kann darum beim Übergange von einer Serie von Experimenten zu einer anderen sich verändern.

Um beurteilen zu können, inwiefern die Formel (10) die Beziehung zwischen dem Drucke des zu komprimierenden Gases und der Länge der hängenden Säule richtig wiedergibt, kann man folgende Überlegung heranziehen: die Koeffizienten a, b, c, α, r_0 und m hängen nur von dem Material der Wände und der Natur des Gases ab, folglich muß für ein und dieselben Materialien (z. B. Luft, die mit Hilfe des Quecksilbers in einem gläsernen Mc Leodschen Manometer komprimiert wird) der Verlauf der Kurve (10) für Manometer von verschiedenem Volumen, für Kapillarröhren von verschiedener Durchschnittsfläche S_0, die mit verschiedenen Oberflächen endigen, ein und derselbe sein.

Deshalb kann die Vergleichung des theoretischen Ausdruckes (10) mit dem Experiment in folgender Weise ausgeführt werden.

Aus irgendeiner experimentellen Kurve für gegebene Werte des Volumens V, des Durchmessers der Kapillare D, und des Verhältnisses $\frac{S}{S_0}$ können die Koeffizienten a, b, c, m, α berechnet werden; dann müssen alle Beobachtungen, die sich auf andere V, S_0 und D beziehen, bei einem geeigneten Wert von $\frac{S}{S_0}$, sich in dieselbe Kurve einordnen lassen.

Um einen solchen Vergleich aufstellen zu können, kann man das Experimentalmaterial aus der Arbeit von E. P. Metelkina[1]) benutzen.

Da die Kurven von E. P. Metelkina in logarithmischer Skala gegeben sind, so sind für den Vergleich die Originalangaben genommen, die sie bei verschiedenen Drucken gewonnen hat.

Die Kurve 2 ist von neuem gemeinsam mit E. P. Metelkina gemessen worden.

Die Berechnung nach der Formel (10) ist folgendermaßen ausgeführt worden:

Der Abstand r_0 muß theoretisch der Summe der Molekülradien des Glases und des Quecksilbers gleich sein. Da aber diese Radien nicht genau bekannt sind, ist für r_0 eine mittlere Größe, nämlich der Durchmesser der Luftmoleküle $\sigma = 3{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm genommen worden.

Der mögliche Fehler kann durch die Koeffizienten c und α korrigiert werden. Für den Koeffizient m ist der Wert 0,2 angenommen, der zu den besten Resultaten führte. Die Koeffizienten a, b, c und α sind aus den vier ersten

1) Streng genommen kann der Wert von S für die Oberfläche des Quecksilbers und der Glaskapillare verschieden sein, ebenso wie S eine andere Bedeutung in dem dritten Gliede der Gleichung (10) haben kann, da ein Teil der Oberfläche von S schon mit dem adsorbierten Gase bedeckt sein kann, als in dem ersten und zweiten Gliede der Gleichung (10), wo dieser Teil der Oberfläche mitgerechnet werden muß.

In erster Näherung wird in dieser Arbeit für das Verhältnis S/S_0 überall ein und derselbe Wert angenommen.

1) E. P. Metelkina, Journ. d. angew. Phys. **5**. 51, 1928 (russisch).

Digitized by Google

Punkten der Kurve 1 auf der Fig. 1 berechnet, die bei der Berechnung anderer Kurven, die anderen Experimenten entsprechen, ebenso wie der Wert von r_0 und m beibehalten wurden.

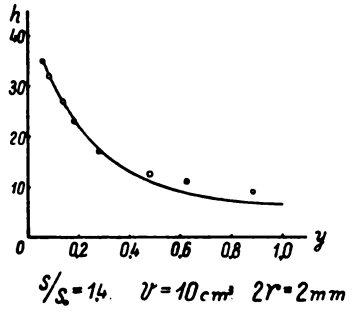


Fig. 1.

Für die Koeffizienten a, b, c und α wurden folgende Werte erhalten:

$$a = 12; \quad b = 67{,}2; \quad c = 220; \quad \alpha = 4;$$

und die Berechnungen wurden mit der Formel

$$h = y\left(2{,}4\frac{S}{S_0} - 0{,}672y\right) + 220\frac{\left(\frac{S}{S_0} - 0{,}1y\right)^2}{\left[3{,}1\left(1 + 3{,}2\frac{S_0}{S}y\right)\right]^2}$$

ausgeführt.

Die Abweichungen einiger Punkte von der Kurve 1 auf der Fig. 1, die für große Werte von y bemerkbar sind, können durch die geringere Präzision der Messungen erklärt werden im Falle, wenn die hängende Säule des Quecksilbers geringe Länge hat.

Dieser Umstand macht sich auch an den übrigen Kurven bemerkbar.

Auf der Fig. 2 sind die Resultate der Beobachtungen mit Punkten und die berechnete Kurve

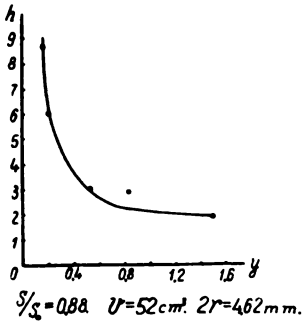


Fig. 2.

mit einer kontinuierlichen Linie für den Fall dargestellt, daß das Volumen des zu komprimierenden Gases fünfmal größer und der Durchmesser der Kapillarröhre 2,5 mal größer ist als für den Fall, der auf Fig. 1 dargestellt ist.

Auf der Fig. 3 sind in derselben Weise die Resultate der Beobachtungen dargestellt, die zu verschiedenen Zeiten mit demselben Volumen $V = 64$ cm³ und ein und derselben Kapillarröhre

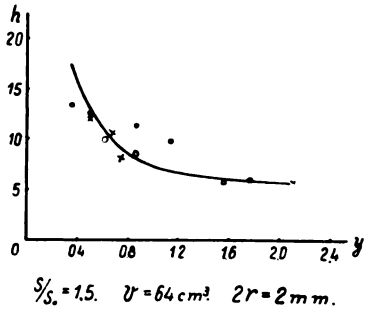


Fig. 3.

$2r = 2$ mm vorgenommen wurden, um beurteilen zu können, mit welcher Genauigkeit die einzelnen Serien der Beobachtungen miteinander zusammenstimmen.

Wie aus Fig. 3 ersichtlich, können einzelne Punkte in einigen Serien bemerkbar von der Kurve abweichen.

In den Fig. 4 und 5 sind solche Beobach-

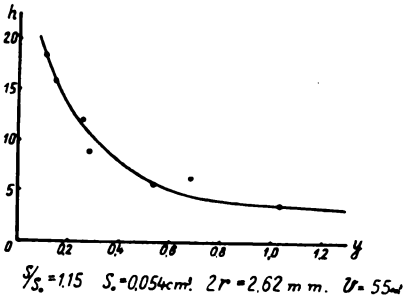


Fig. 4.

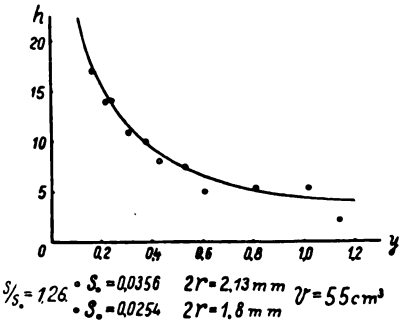


Fig. 5.

tungen dargestellt, die nach der Formel (10) für den Fall berechnet sind, in welchem das Volumen V des komprimierenden Gases dasselbe ist, nämlich gleich $V = 55$ cm³, die Durchmesser der Kapillarröhren aber verschieden sind.

Digitized by Google

Die Beobachtungen in Fig. 4 beziehen sich auf eine Kapillare mit dem Durchmesser $2r = 2{,}62$ mm und in Fig. 5 auf eine Kapillare mit dem Durchmesser $2r = 2{,}13$ mm und $2r = 1{,}8$ mm.

Im ersten Falle ist $\frac{S}{S_0} = 1{,}15$ und im zweiten $\frac{S}{S_0} = 1{,}26$. Wie aus allen diesen Kurven ersichtlich ist, passen sich die Beobachtungen befriedigend der theoretischen Kurve an.

Resultate der Untersuchungen.

Die Resultate dieser Arbeit zeigen, daß die hier entwickelten Vorstellungen über den Charakter der Attraktion zwischen zwei Oberflächen, die durch eine Gasschicht getrennt sind, und durch die Formel (10) dargestellt werden, eine experimentelle Bestätigung finden.

Die Größe der Attraktion, insofern sie von dem zwischen den Oberflächen eingeschlossenen Gase abhängig ist, wird vollkommen durch die Dicke der gebildeten Gasschicht bestimmt.

Das anfänglich genommene Volumen des Gases und der Durchmesser der Kapillarröhre haben eine Bedeutung nur in dem Maße, in welchem sie die Dicke dieser Schicht bestimmen.

Die Beobachtung der Attraktionskurven bietet die Möglichkeit auf Grund der angeführten Formel ein Urteil über die Materialkonstanten der Attraktion für verschiedene Stoffe zu bilden.

Moskau, Wissenschaftl. Forschungsinstitut für Physik, I. Universität 1929.

Marie Anna Schirmann (Wien), Über Aktivierung von Metallen im Hochvakuum zu Sorbentien beliebiger, auch inerter Gase. (Thermische Molekular-Sorption.) Mit Tafel XXV und XXVI.

Mein Vortrag soll sich mit einer neuen Sorptionsart, der sogenannten thermischen Molekular-Sorption beschäftigen. Bisnun genügte in der Hochvakuumphysik zur Erforschung der Eigenschaften der Materie und in der Hochvakuumtechnik zur Erzeugung extrem niedriger Drucke bloß das Wissen um die mehr oder minder starke Zurückhaltung sorbierter Gase in der Materie einerseits und um die Entgasung bzw. Sorption von Gasen in geeigneten Stoffen andererseits. Demgegenüber hat sich heute in dem bereits vorgeschrittenen Stadium der Hochvakuumforschung immer mehr und mehr das Bedürfnis aufgedrängt, auch das Wesen jener Sorptionen und ihre näheren Bedingungen gründlicher kennen zu lernen.

Meine heutigen Ausführungen, die sich an meine auf dem Düsseldorfer Naturforschertag vorgetragene Arbeit über „Die Erzeugung extremster Vakua durch erkaltende hocherhitzbare Metalle als Sorbentien“[1]) unmittelbar anschließen, wollen nun versuchen zu dem ersten Punkt, nämlich zum Wesen der besonders in der Hochvakuumphysik eine Rolle spielenden Sorptionen einen Beitrag zu liefern.

Die Bezeichnung „Sorption“, die von Mc Bain, 1909, stammt, kennzeichnet ganz allgemein die Aufzehrung von Gasen durch Metalle, Holzkohle u. a. Substanzen. Hier soll nun von der ebenfalls in der Hochvakuumphysik sehr bedeutungsvollen chemischen und elektrochemischen Aufzehrung von Gasen nicht die Rede sein, da sie größtenteils irreversibel vor sich geht.

Bloß jene Sorptionen, die unter den verschiedenen Namen wie Adsorption, Absorption und Okklusion einen meist reversiblen Sorptionsvorgang kennzeichnen (in sich schließen), sollen bei den folgenden neuen Betrachtungen berücksichtigt werden.

Allgemein versteht man bisnun unter Adsorption nach Haber und insbesondere Langmuir eine Art Kondensationsvorgang, wobei die Gasmoleküle durch quasichemische Kräfte, die freien Valenzen an der Oberfläche, auf die freie Oberfläche gezogen werden, und eine monomolekulare, mehr minder dichte Gasschichte bilden; nur wenn die zu adsorbierenden Molekeln nahezu gesättigten Gasen oder Dämpfen angehören, dann können sich, wie bei einer freien Flüssigkeitsoberfläche auch Schichten aus zwei oder mehr Lagen von Molekülen ausbilden. Die Adsorption kann sowohl auf einer glatten äußeren Oberfläche als auch auf einer rauhen bzw. vielverzweigten inneren Oberfläche, wie z. B. bei der porösen Holzkohle stattfinden.

Die Aufnahme von Gasen in das Innere des festen Körpers nennt man im allgemeinen Absorption; sie stellt, ähnlich wie die Gasaufnahme durch Flüssigkeiten, einen Mischungs- oder Lösungsvorgang der Gase dar.

Die unter der Bezeichnung Okklusion bekannte Gassorption bezieht sich auf meist durch zufällige Umstände verursachte, in festen Körpern eingeschlossene, größere Gasmengen, die eine Inhomogenität des Materials darstellen. Solche Inhomogenitäten entstehen z. B. bei einem plötzlichen chemischen Zerfall einer Gasmetallverbindung oder bei gleichzeitiger elektrolytischer Abscheidung von Metall und Gas, oder bei einer plötzlich hervorgerufenen Verkleinerung des Adsorptionsvermögens, soweit die freigewordenen

1) M. A. Schirmann, Physik. Zeitschr. **27**, 748, 1926.

Digitized by Google

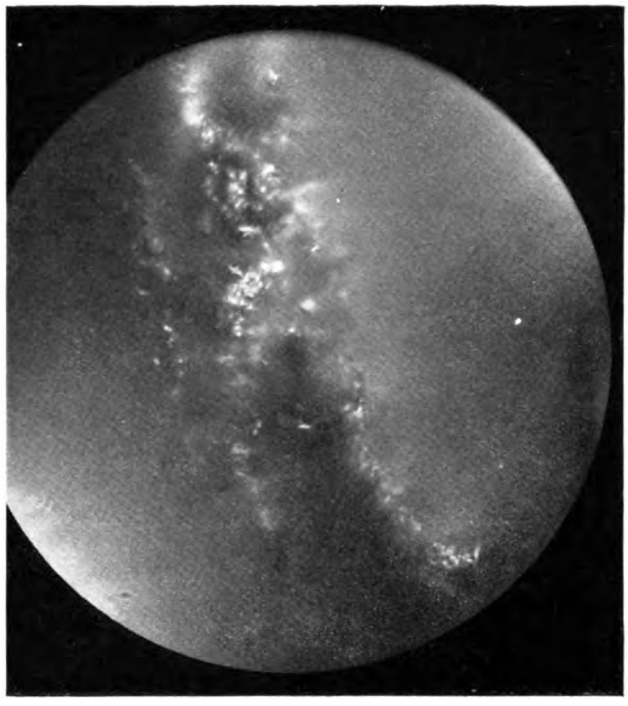


Fig. 1.

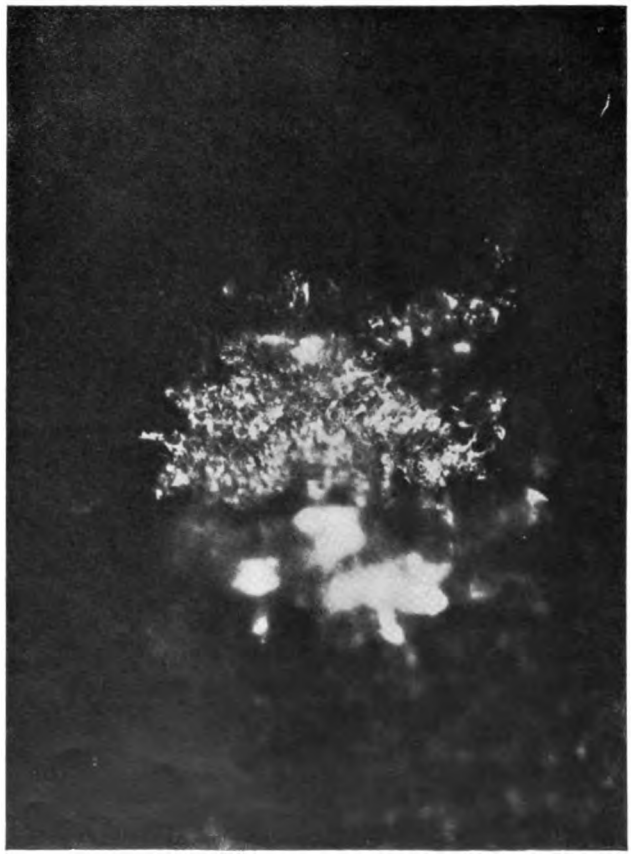


Fig. 2.

Digitized by Google

Digitized by Google

Fig. 3.

Digitized by Google

Digitized by Google

Gase das Innere des festen Körpers nicht verlassen können. Solchen Zufallsinhomogenitäten begegnen wir beispielsweise beim Aufbau künstlicher Kristalle oder beim Entstehen der Mineralien in der Natur. Doch ist der Name Okklusion gelegentlich auf alle Vorgänge angewendet worden, wo Gase von Metallen aufgenommen werden, ganz unabhängig von der Form, von der Struktur des Metalles. Doch ließen sich eine große Anzahl von diesen sogenannten Okklusionserscheinungen bei näherer Betrachtung in die Adsorptions- oder Absorptionsvorgänge einreihen.

Die nun neu aufgefundene Art einer Gassorption aktivierten entgasten Materials soll als thermische Molekular-Sorption bezeichnet werden, da hier der thermische Molekulardruck nach Knudsen eine Molekularströmung in den engen Kanälen der Poren des aktivierten Materials verursacht, die, wenn auch die innere Oberfläche entgast ist, dann unter geeigneten Umständen zu einer gewöhnlichen reversiblen Adsorption im Innern führen kann. Primär hat die thermische Molekular-Sorption also nichts mit chemischer Affinität, Adsorption, Absorption oder Okklusion zu tun. Sekundär kann sie allerdings alle diese Sorptionsarten einleiten. Da die thermische Molekularströmung eine rein gaskinetische reversible Erscheinung ist, so hängt die Reversibilität der thermischen Molekularsorption bloß von der Reversibilität des Bindungscharakters des Gases an dem festen Stoff ab.

Unter thermischer Molekularströmung oder thermischer Transpiration versteht man bekanntlich jene Strömung der Gasmoleküle durch enge Verbindungsröhren, die durch eine Temperaturdifferenz an den Übergangsstellen dieser Röhren zu weiten Behältern hervorgerufen, von der kälteren zur wärmeren Stelle stattfindet, wobei die Weite der Verbindungsröhren A klein oder vergleichbar zu der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle λ sein muß. Die Gleichgewichtsbedingung ist dann nach Knudsen, wenn $A \ll \lambda$ wird

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$$

zum Unterschied vom Gay-Lussacschen Gesetz

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \frac{T_2}{T_1},$$

das in das obige Gesetz erst mit wachsendem Verhältnis von A/λ allmählich übergeht.

Ist also ein Material aktiviert und zwar derart von Poren und Hohlräumen durchzogen, daß die Porenweite klein oder vergleichbar zu der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle ist, so leitet jede Temperaturdifferenz an den Enden dieser engen Kanäle die thermische Molekularströmung ein. Solche Temperaturdifferenzen können nun bei metallischem Material dadurch entstehen, daß dasselbe z. B. durch Wirbelstromheizung oder Joulesche Wärme geglüht wird, wobei durch die Verschiedenheit der Abkühlung an der Oberfläche und im Innern des Metalls auf dem Wege der Ausstrahlung, Ableitung bzw. Konvektion das für die thermische Molekularströmung notwendige Temperaturgefälle erzeugt wird.

Identifiziert man also die beim Glühen eines aktivierten Metalls hervorgerufene Einleitung eines Sorptionsvorgangs mit der thermischen Molekularströmung, so verlangt die Knudsensche Theorie folgende Beziehungen:

1. Eine gewisse Abhängigkeit der thermischen Molekularströmung vom Verhältnis A/λ und zwar existiert im Sinne der thermischen Molekular-Sorption bei mittleren Gasdrucken eine optimale Aktivierung, wenn die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle mehreremal so klein ist wie die Porenweite, bei abnehmenden und wachsenden Drucken hingegen bleibt das hervorgerufene Druckgefälle nur sehr klein.

2. Ein Anwachsen des durch die thermische Molekularströmung entstehenden Druckgefälles mit der Temperaturdifferenz an den Enden der Verbindungsröhren bzw. Poren, sowie eine Abhängigkeit vom Druck, Molekulargewicht, Reibungskoeffizienten und Weite der Kanäle.

Inwieweit diese Abhängigkeiten bei Einleitung der thermischen Molekular-Sorption zutreffen, darüber soll der experimentelle Befund selbst entscheiden. Doch sei dabei einschränkend bemerkt, daß die einzelnen unkorrigierten Knudsenschen Formeln zu einer allgemeinen Aussage über die Wahrscheinlichkeit der genannten Hypothese der thermischen Molekular-Sorption noch nicht taugen, da den Berechnungen stets die unveränderte Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung zugrunde liegt, wo dies für ein Gas mit linearem Temperaturgefälle[1]) und insbesondere für Wandgasschichten bei den höheren Gasdrucken nicht mehr zutrifft und da die Kanäle zwischen mehr oder minder großen Höhlen in den porösen Materialien natürlich nicht als zylindrische Röhren angesehen werden können.

Die Sorptionsversuche sind durchweg an chemisch reinen edlen Metallen (*Pt*, *Pd*, *Ag*) angestellt worden, da diese chemisch und physikalisch besser definiert sind als die bestbekannten Sorbentien, wie die aktive Kohle oder z. B. Kieselgur.

Da ferner vermutet wird, daß viele sehr unregelmäßige Absorptions- bzw. Okklusions-

1) Kirchhoffs Vorlesungen über Wärme, S. 210 und M. v. Smoluchowsky, Ann. d. Phys. **33**, 1559, 1910.

Digitized by Google

ergebnisse verschiedener Autoren bei Metallen nichts anderes als Adsorptionen an einer inneren Oberfläche der unbewußt mehr oder weniger porösen Metallproben sind, so wurden als Versuchsmetalle mehr oder weniger „aktivierte" Edelmetalle verwendet.

Auch ist die Adsorptionsaktivität als Oberflächenerscheinung bei Metallen spezifisch größer als bei andern Substanzen und man muß auch eine allgemein höhere Gassorption erhalten, wenn man ihnen durch die sogenannte Aktivierung noch eine sehr große innere Oberfläche erteilt. Metallen wird nämlich durch bestimmte Temperaturbehandlung bei geeigneten Gasdrucken dadurch ein hoher Grad von Porosität verliehen, daß durch oftmaliges langsames Glühen und Abkühlen bei höheren oder niedrigeren Gasdrucken ihr mikrokristallines Gefüge erschüttert und somit gelockert wird. Um ferner diese so entstandene innere Oberfläche auch adsorptionsfähig zu machen, muß diese im Hochvakuum auf kaltem Wege entgast werden und zwar entweder durch bloße dauernde Evakuation auf extreme Vakua oder durch die sogenannte „Elektrodenlose Entladung" mittels Ionenbombardement.[1]) Durch die Entgasung (das Drängen der Gase nach außen) wird der Porositätsgrad noch weiter erhöht.

Wird nun jetzt im aktivierten Zustand durch den früher erwähnten im Metallquerschnitt erzeugten Temperaturabfall nach außen eine thermische Molekularströmung irgendeines Gases ohne Rücksicht auf dessen Molekülgröße nach dem Innern eingeleitet, so muß nach der Abkühlung nach Maßgabe der Adsorbierbarkeit jener Gase durch das Versuchsmetall eine Adsorption an der inneren spezifisch sehr aktiven Metalloberfläche stattfinden (thermische Molekular-Adsorption). Sind z. B. die spezifischen Adsorptionen bei einem bestimmten Metall für alle Gase mehr, minder gleich, beispielsweise eine zusammenhängende monomolekulare Schicht, so können dann die effektiven Adsorptionsmengen nur mehr mit den früher erwähnten Abhängigkeiten der thermischen Molekularströmung von den gaskinetischen Größen in Zusammenhang stehen. Tritt außerdem noch eine wirkliche Absorption (Lösung) hinzu, so müssen sich dann die Sorptionsmengen noch um diesen Betrag erhöhen (z. B. bei Wasserstoff).

Sicherlich aber lassen sich nunmehr viele sogenannte Absorptionen und Okklusionen von Metallen irgendwelcher Struktur als thermische Molekular-Adsorption an der Oberfläche des feinen Kanalnetzes deuten, worauf ihre physikalischen Gesetzmäßigkeiten im Gegensatz zu den Gesetzen der wirklichen Absorption und zu den Gesetzlosigkeiten der Okklusion hinweisen.

Wie steht nun der experimentelle Befund zu dieser neuen Hypothese der thermischen Molekular-Adsorption?

Verschiedene inerte Gase, wie die Edelgase *Ar*, *Ne* und *He*, und ferner Stickstoff werden von aktiviertem Palladium in Fadenform beim Glühen desselben in quantitativ ähnlichen Mengen unter den Gesetzmäßigkeiten der Adsorption thermisch-molekular adsorbiert und zwar je einige hundert Volumteile des Metallvolumens. Demgegenüber wird Wasserstoff bis zu ca. 1500 Volumteilen von aktiviertem Palladium sorbiert, was auf eine zusätzliche Lösung der restlichen Volumteile gegenüber den thermisch-molekular adsorbierten schließen läßt. Um eine wirkliche chemische Verbindung Palladium-Wasserstoff scheint es sich wegen der nur ganz lockeren Bindung dieser reversiblen Sorption nicht zu handeln. Ähnliches gilt auch vom Platin-Wasserstoff.

Nach der Knudsenschen Theorie soll das Verhältnis A der engen Poren zu der mittleren freien Weglänge bei mittleren Drucken, wo λ mehreremal so klein als A ist, für die Molekularströmung ein optimales sein, gegenüber dem A/λ-Wert bei niedrigen und höheren Drucken. Das hieße für die Einleitung der thermischen Molekular-Sorption eine günstigste Aktivierung für einen bestimmten Gasdruck. Ferner verlangt die Theorie noch eine Vergrößerung der Strömung mit der Temperaturdifferenz usw.

Tatsächlich steigt auch die zur Sorption gelangende Gasmenge unter sonst gleichen Bedingungen mit der Temperaturdifferenz an bis zu einer Maximaltemperaturdifferenz, oberhalb der auch bei langer Dauer der Strömung stets die gleichen Adsorptionsmengen im Innern gebunden bleiben (Sättigungszustand).

Ganz allgemein kann man beobachten, wie sich die resultierende Strömungsrichtung des zu adsorbierenden Gases auch nach dem relativen Verhältnis der Drucke richtet, unter denen das Gas einerseits im umgebenden Raum steht, andererseits im aktivierten Metall.

Eine Vergrößerung des Kristallgitters des sorbierenden Metalls ist nur dort, wo es sich um zusätzliche Lösungsprozesse handelt, zu erwarten.

Wie es experimentell um die optimale Aktivierung aussieht, darüber sollen die folgenden Figuren Auskunft geben. Die Fig. 1, 2 und 3 zeigen, metallmikroskopisch aufgenommen, einen im Hochvakuum aktivierten *Pd*-Draht, dessen Porenweite A zwischen $4{,}10^{-3}$ und $2{,}10^{-4}$ mm liegt, gerade jene Weiten, welche für Gasaufnahmen durch thermische Molekular-Sorption bei Drucken zwischen 10 mm Hg und 2 Atm.

1) M. A. Schirmann, Phys. Zeitschr. **25**, 633, 1924; **27**, 659, 1926.

Digitized by Google

die optimalen, die günstigsten sind; also eine auffallende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Fig. 1 zeigt die Oberfläche des 0,1 mm dicken *Pd*-Drahtes, Fig. 2 einen Querschnitt desselben gleicher Vergrößerung, Fig. 3 denselben Querschnitt bei scharfer Einstellung eines anderen Teiles des Schnittes.

Analoge Strukturverhältnisse zeigen auch bei hohen Drucken (bis 25 Atm.) aktivierte Metalle, die als Folge raschen Ein- und Austritts der im Innern bei den hohen Drucken wahrscheinlich dicke Adsorptionsschichten bildenden Gase ein derart grobmaschiges Kanalsystem aufweisen (Porenweite 0,2—0,04 mm), daß es nach der Theorie erst in einem Vakuum zwischen 0,2 mm und 20 mm Hg zu optimaler thermischer Molekular-Sorption kommen kann.

Diskussion.

Herr Swinne (Berlin): Kann ich den Unterschied zwischen der neuen Hypothese der thermischen Molekularadsorption und den Vorstellungen von Volmer über die Adsorptionsschicht erfahren?

Nach diesen Ausführungen der Vortragenden besteht meines Erachtens kein Unterschied zwischen den heute geltenden Vorstellungen über die Wirkungsweise der sog. aktiven Kohle und den aktivierten Metallen des vorliegenden Vortrages.

Frau Dr. Schirmann (Wien): Bei der neuen Hypothese der thermischen Molekular-Adsorption handelt es sich um eine nur durch ein Temperaturgefälle und unter der Bedingung eines ganz bestimmten Verhältnisses der mittleren Kanalbreiten A zu den mittleren freien Weglängen λ der Gasmoleküle eintretende zur gewöhnlichen Adsorption führende 3-dimensionale Gasströmung (die sog. Knudsensche Molekularströmung), demgegenüber Volmer die adsorbierte Phase als frei bewegliches 2-dimensionales Gas ansieht, derart, daß bereits auf dem festen Körper adsorbierte Gasmoleküle infolge der Schwingungen der festen Unterlage sich diffusionsähnlich ausbreiten. So gibt es z. B. ohne Temperaturdifferenz wohl eine Volmersche Ausbreitung der adsorbierten Schicht, nicht aber eine thermische Molekular-Adsorption; auch ist erstere nicht in obiger Weise vom Verhältnis A/λ abhängig.

Wohl wird bei den nach meiner Methode aktivierten Metallen ebenso das ganze Innere mit Gas angefüllt, wie bei der aktiven Kohle, doch sind die Ansichten, wie die Okklusion der Kohle entsteht, heutzutage noch immer sehr geteilt. Die Ähnlichkeit könnte sich doch wohl nur darauf beziehen, daß es sich in beiden Fällen um eine Adsorption an der inneren Oberfläche handeln kann. Wie es aber zu derselben im Innern der aktiven Kohle kommen kann, darüber liegen meines Wissens nach keine analogen Vorstellungen zu der thermischen Molekular-Adsorption vor. Selbstverständlich können die Überlegungen für aktivierte Metalle ebenso für alle aktivierten festen Körper, auch die Kohle Geltung erlangen, doch müßte dies im besonderen noch experimentell überprüft werden. Für exakte Sorptionsversuche sind die Metalle jedoch besser definiert und unter sonst gleichen Bedingungen spezifisch höhere Sorbentien als andere feste Körper.

Herr U. Retzow (Berlin): Zu den Ausführungen möchte ich die Frage aufwerfen, in welcher Weise die Aufnahme des inerten Gases vor sich geht. Diese Aufnahme des Gases, die von der Oberfläche des Drahtes vor sich gehen muß, müßte in den gezeigten Aufnahmen, die sich auf den Querschnitt des Drahtes beziehen, zum Ausdruck kommen.

Ich möchte noch fragen, bei welcher Temperatur die Aktivierungsversuche vorgenommen wurden.

Frau Dr. Schirmann (Wien): Die Aufnahme des inerten Gases durch die aktivierten Metalle wird derart vor sich gehend gedacht, daß, nachdem die Gasmoleküle durch die erzeugte Temperaturdifferenz auf dem Wege der sog. thermischen Molekularströmung in die Poren des aktivierten Materials eingedrungen sind, eine gewöhnliche, wahrscheinlich einmolekulare Schichten bildende Adsorption an der inneren Oberfläche stattfindet.

Die Aufnahme des Gases kann sich in den gezeigten Mikrophotographien von Drahtquerschnitten nicht äußern, da sich diese auf aktivierte, also auf gasfreie und erst aufnahmsbereite Materialien beziehen; doch kommt die Gasaufnahme durch aktivierte Metalle in anderen hier nicht gezeigten Lichtbildern dadurch zum Ausdruck, daß das in seinem mikrokristallinen Aufbau gelockerte Material (durch molekulare Kräfte) wieder zusammengeschweißt erscheint.

Die Aktivierungsversuche wurden gewöhnlich bei dunkler Rotglut vorgenommen, doch läßt sich innerhalb genügend langer Dauer Palladiumdraht auch bei Zimmertemperatur im Hochvakuum aktivieren.

Digitized by Google

B. Iliin (Moskau), Sedimentation und Benetzung. (Künstliche Inversion des Benetzungswärmeeffektes und Benetzungswärmeproblem in physikalisch-chemischer Analyse.)

W. Tarassoff und ich haben nachgewiesen, daß man die Adsorptionskonstanten mit den allgemeinen physikalischen (molekular-kinetischen und elektrischen) Konstanten in Zusammenhang bringen kann; andererseits gestatten meine Arbeiten wie die Sementschenkos und Rehbinders die Adsorptionserscheinungen an der Trennungsgrenze verschiedener Phasen vom Gesichtspunkte des Prinzips einer Konkurrenz der Moleküle um den Platz an der Grenzfläche zu erklären. B. Rosanow und ich (Zeitschr. f. Phys. **55**, 285, 1929) haben die Rolle der Veränderung der Grenzflächenbedingungen (Zerstäubungsgrad u. a.) bei den Benetzungserscheinungen sogar bei ein und demselben Pulver, jedoch in verschiedenen Flüssigkeiten, vermerkt.

I. „Künstliche" Inversion des Benetzungswärmeeffekts.

Im ersten Teil meines Vortrages bringe ich die Untersuchung der Frage über die „künstliche" Inversion (Umkehrung) des Benetzungswärmeeffekts. Die Arbeiten von Gaudechon und Gurwitsch weisen auf den Umkehrungseffekt der Benetzungserscheinungen beim Übergang von lyo(hydro)philen zu lyo(hydro)phoben Pulvern hin. Freundlich schreibt: „es scheint doch, daß sich ein Unterschied zwischen hydrophoben und hydrophilen Adsorbentien geltend macht. Bei der hydrophoben Kohle, eine verhältnismäßig kleine Benetzungswärme des Wassers, größere der organischen Flüssigkeiten, bei dem hydrophilen Quarzpulver und Ton gerade größere beim Wasser". Unsere Untersuchungen bestätigen im allgemeinen einerseits diese von Freundlich vermerkte Tendenz der Umkehr des Benetzungswärmeeffekts, andererseits weisen sie auf eine gewisse Stufenartigkeit dieser Tendenz hin, die sich darin zeigt, daß die benetzenden Flüssigkeiten nach der Größe ihrer Benetzungswärmen (berechnet auf 1 g Pulver) in Familien eingeteilt werden und daß nur in den Grenzen einer Familie der Umkehrungseffekt beim Übergang von lyophilen zu lyophoben Pulvern beobachtet wird (begrenzte Umkehrung oder Stufenumkehrung). Diese Begrenztheit oder Stufenartigkeit der Umkehrung ist unserer Ansicht nach dadurch zu erklären, daß die Grenzflächenbedingungen der adsorbierenden Grenzfläche ein und desselben Pulvers (z. B. Zerstäubungsgrad, Dispersität, Permeabilität der Poren für verschiedene Flüssigkeiten u. a.) beim Übergang von einer Flüssigkeit zu einer anderen sich ändern. Leider gibt es nur wenig Daten bezüglich der Veränderung der Grenzflächenbedingungen adsorbierender Pulver und wir können die Flüssigkeiten auf Grund der Daten Gurwitschs betreffend den sogen. „Zerstäubungsgrad" des Floridins in verschiedenen Flüssigkeiten orientierungsweise in 4 Familien einteilen: 1. Wasser und wasserartige mit großem Zerstäubungsgrade (2 und mehr). 2. Alkohole — Zerstäubungsgrad 1,5. 3. Äther, Chloroform und ähnliche — Zerstäubungsgrad 1. 4. Kohlenwasserstoffe — geringer Zerstäubungsgrad (0,2—0,3). In den Grenzen jeder dieser Familien ist einerseits die Tendenz der Benetzungswärme ein und desselben Pulvers, sich monoton mit der Veränderung der allgemeinen physikalischen Konstanten (z. B. der Dielektrizitätskonstanten u. a.) der benetzenden Flüssigkeiten zu ändern, erfüllt, andererseits läßt sich beim Übergang von einem lyophilen zu einem lyophoben Pulver eine Umkehrung der Benetzungswärmeeffekte nur allein in den Grenzen einer Familie beobachten. Selbstredend können wir, wie bereits gesagt, in Anbetracht der Unvollkommenheit der die Veränderung der Grenzflächenbedingungen von Pulvern für verschiedene Flüssigkeiten betreffenden Daten fürs erste nur ein schematisches Bild dieser Erscheinung bringen. Die oben beschriebene Umkehrungserscheinung der Benetzungswärme beim Übergang von lyophilen Pulvern zu lyophoben (z. B. von Quarz oder Floridin zu gewöhnlichem Kohlenpulver) kann man als eine „natürliche" Umkehrung der Benetzungswärme bezeichnen, da wir es hier mit Pulvern zu tun haben, die unter ihren gewöhnlichen, natürlichen Bedingungen genommen worden waren. Stehen jedoch die Benetzungswärme und der Umkehrungseffekt mit den Grenzflächenbedingungen des adsorbierenden Pulvers im Zusammenhang, so ist es durchaus möglich, daß eine künstliche Veränderung dieser Grenzflächenbedingungen die Eigenschaften des gegebenen Pulvers im Sinne der Benetzungswärme ändert und dadurch eine „künstliche" Umkehrung der Benetzungswärme erreicht wird. M. Dubinin ist es im Laboratorium Prof. Schilows in Moskau gelungen, durch spezielle Bearbeitung von Kohle ein Kohlenpulver herzustellen, für welches er eine Umkehrung der Traubeschen Adsorptionsreihen mit Hilfe dieses Kohlenpulvers aus Lösungen beobachtet hat. M. Dubinin hat mir in liebenswürdiger Weise zwei Portionen eines solchen Kohlenpulvers (Nr. 59a und Nr. 59b) zur Verfügung gestellt, das gewissermaßen einen Antipoden zum hydrophoben Kohlenpulver darstellt, welches die Traubeschen Reihen ergibt (z. B. zum ionenfreien Kohlenpulver Nr. 5a, dessen wir uns in der vorherigen Arbeit bedient haben). Mit

Digitized by Google

diesem „umkehrenden" Kohlenpulver haben wir unsere Untersuchung der Benetzungswärmen vorgenommen. Als Flüssigkeiten dienten Alkohole, für welche die Benetzungswärmen mit gewöhnlichem hydrophobem Kohlenpulver (ionenfreie Kohle Nr. 5a) vorher untersucht worden waren. Tabelle I zeigt, wie zu erwarten war, eine Umkehrung des Benetzungswärmeeffekts: wenn für gewöhnliches hydrophobes Kohlenpulver (Nr. 5a) mit Komplizierung der Alkoholstruktur (mit Verringerung seiner DK) die Benetzungswärme zunimmt, so nimmt sie für ein „umkehrendes" Kohlenpulver (Nr. 59) dagegen ab („künstliche" Inversion der Benetzungswärme).

Tabelle I.

(„Künstliche" Inversion der Benetzungswärme durch Alkohole beim Übergang von dem hydrophoben Kohlenpulver Nr. 5a zu dem „umkehrenden" Kohlenpulver Nr. 59.)

Benetzende Flüssigkeiten	Die Benetzungswärme des Kohlenpulvers Nr. 5a durch verschiedene Alkohole, berechnet auf 1 g Pulver	Die Benetzungswärme des Kohlenpulvers Nr. 59 durch verschiedene Alkohole, berechnet auf 1 g Pulver
Äthylalkohol	10,8 $\frac{\text{kl. Kalor.}}{\text{1 g Pulver}}$	5,6 $\frac{\text{kl. Kalor.}}{\text{1 g Pulver}}$
i-Propylalkohol	11,7 dgl.	1,8 dgl.
i-Butylalkohol	12,8 dgl.	—
i-Amylalkohol	13,0 dgl.	1,0 dgl.

Die Zunahme der Benetzungswärme für das lyophobe Kohlenpulver Nr. 5a beim Übergang von Äthylalkohol zu iso-Amylalkohol beträgt etwa 20 Proz. Die Benetzungswärme für das „umkehrende" Kohlenpulver Nr. 59 (für das quasilyophile) nimmt bei demselben Übergang um 5,6mal ab.

Dieser Umkehrungseffekt ist „künstliche" Stufeninversion, da er in den Grenzen einer Alkoholfamilie monoton (nicht sprunghaft) vor sich geht. Aus diesem Grunde lassen sich Wasser und sogar Methylalkohol (der wie bekannt auch im Sinne einiger physikalisch-chemischer Eigenschaften aus der Familie der Alkohole austritt) nicht streng in dieses Schema der Inversion einpassen (die Benetzungswärme eines lyophoben Kohlenpulvers Nr. 5a durch Wasser ist 5,8 $\frac{\text{kl. Kal.}}{\text{1 g Pulver}}$, während die Benetzungswärme eines quasi-lyophilen Kohlenpulvers Nr. 59 durch Wasser 1,8 $\frac{\text{kl. Kal.}}{\text{1 g Pulver}}$ beträgt. Die Aufgabe einer weiteren Untersuchung wird in der Vervollständigung unserer Kenntnis der Grenzflächenbedingungen an der Grenze Pulver—Flüssigkeit bestehen.

II. Benetzungswärme und physikalisch-chemische Analyse.

Die Untersuchung der Benetzung von Pulvern durch Lösungen zeigt, daß die Größe der Benetzungswärme sich bisweilen bei Hinzufügung geringer Dosen eines gelösten Stoffes zum Lösungsmittel stark verändert, wenn sich die Benetzungswärmen des reinen gelösten Stoffes und des Lösungsmittels stark voneinander unterscheiden. Daher kann man die Messung der Benetzungswärme mittels verschiedener Lösungen und Gemische einerseits zur Untersuchung einer künstlichen Veränderung der Molekularfelder innerhalb der Lösung und an den Grenzflächen bei Einführung z. B. von Elektrolyten in Lösungen grenzflächenaktiver Stoffe benutzen (in Lösungen ändert sich hierbei der in der Gibbsschen Formel $-\frac{\partial \sigma}{\partial c} = \frac{1}{c} RT\Gamma$ vorhandene Gradient der Oberflächenspannung $-\frac{\partial \sigma}{\partial c}$ mit der Konzentration eines Elektrolyts sehr stark. (W. Sementschenko hat dies theoretisch und experimentell nachgewiesen.) Gegenwärtig beschäftigen wir uns mit dem Studium dieser Frage.

Andererseits kann die Messung der Benetzungswärme als neue Methode einer physikalisch-chemischen Analyse zur Auffindung verschiedener Verbindungen in Lösungen und Gemischen verwendet werden. Wie die Arbeiten Kurnakows und seiner Schüler gezeigt haben, ändert sich eine ganze Reihe der Eigenschaften von Lösungen und Gemischen (innere Reibung, spez. Gewicht u. a.) mit der Konzentration der Komponenten, wobei dort, wo wir die eine oder andere Verbindung antreffen, bestimmte Maxima und Minima beobachtet werden. Es war zu erwarten, daß auch „die Eigenschaft-Benutzungswärme" eine analoge Veränderung der gegebenen Eigenschaft mit der Zusammensetzung der entsprechenden Lösung ergibt. Außerdem ist es wertvoll und interessant, hier die Umkehrungserscheinung zu benutzen, wenn man die Benetzungswärme ein und derselben Lösung auf lyophilen und lyophoben Pulvern mißt. In diesem Falle kann man den bestimmten Verlauf (analog dem der Kurnakowschen Kurven) der Benetzungswärme in Abhängigkeit von der Konzentration der Komponenten erhalten, wobei das Maximum und Minimum einer neuen chemischen Verbindung entsprechen. Es ist klar, daß in diesem Falle das Maximum und Minimum ihre Lage nach ihrer Zusammensetzung gegenseitig kontrollieren. Wir haben angenäherte Messungen orientierenden Charakters der Benetzungswärmen von Kohlenpulver im System Essigsäureanhydrid

Digitized by Google

und Wasser vorgenommen, die das erwartete der Essigsäure entsprechende Maximum für 50 Mol./Proz. Essigsäureanhydrid in Wasser ergaben (s. Tab. II).

Tabelle II.

(Veränderung der Benetzungswärme des Kohlenpulvers Nr. 5a im System Essigsäureanhydrid — Wasser bei Konzentrationsänderung.)

Essigsäureanhydridkonzentration in Mol/Proz.	0%	50%	60%	100%
Benetzungswärme in kleinen Kalorien pro 1 g Kohlenpulver . .	5,8	19,1	17,5	13,0

Benetzungswärme mit reiner Essigsäure (die durch mehrmaliges Gefrieren vom Wasser befreit worden war) ergibt dieselbe Ziffer wie auch 50 Mol./Proz. Essigsäureanhydrid in Wasser.

Das weitere Studium dieser in theoretischer wie auch praktischer Hinsicht wichtigen Frage wird von uns an verschiedenen Systemen fortgeführt.

Physikalisches Laboratorium der Moskauer Akademie für Aviatik.

Rudolf Zuber (Prag), Eine neue Mikromethode zur Messung der Diffusion ungefärbter Substanzen.

Auf dem Physikertag in Danzig hat R. Fürth[1]) auf die experimentellen und theoretischen Mängel der üblichen Methoden zur Messung der Diffusion von Flüssigkeiten hingewiesen, die vor allem in der Langwierigkeit und Empfindlichkeit gegenüber Störungen, insbesondere Temperaturstörungen dieser Methoden und auf dem Umstande beruhen, daß man zur Auswertung der Messung ein bestimmtes Diffusionsgesetz zugrunde legen muß, ohne die Möglichkeit zu haben, es durch die Messung selbst zu bestätigen.

Zur Vermeidung dieser Übelstände verwendet er den Kunstgriff, die Ausbreitung der Diffusion in mikroskopischen Dimensionen zu verfolgen, wodurch die Beobachtungszeit von mehreren Tagen auf wenige Minuten herabgesetzt werden kann. Als Meßprinzip dient dabei die Messung der Ausbreitungsgeschwindigkeit einer bestimmten Konzentration unter geeignetenRandbedingungen. Als Diffusionskammer dient ein Gefäß von der Form der Fig. 1 mit nachstehenden Abmessungen (2 cm hoch, 1 cm breit, 1 mm dick).

1) R. Fürth, Physik. Zeitschr. **26**, 719, 1925.

In den unteren Teil der Kammer wird die zu untersuchende Lösung mit der Ausgangskonzentration c_0 eingefüllt und darüber durch einen dünnen Schieber getrennt, das reine Lösungsmittel geschichtet. Zieht man den Schieber zur Zeit $t = 0$ heraus, so grenzen Lösung und Lösungsmittel mit scharfer Grenze aneinander. Im Laufe der Zeit diffundiert die Lösung nach aufwärts und man kann sich die Aufgabe vorlegen,

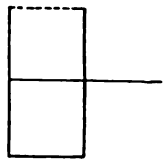


Fig. 1.

zu untersuchen, in welcher Höhe x über dem Schieberniveau sich zur Zeit t eine gewisse Verdünnung v der Ausgangslösung, also die Konzentration c_0/v befindet. Für jedes v muß x eine bestimmte Funktion von t sein.

Bei Zugrundelegung des Fickschen Diffusionsgesetzes, also der Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad (1)$$

für die Diffusion (D-Diffusionskoeffizient) lautet die gesuchte Diffusionsbeziehung, wie in der oben zitierten Arbeit gezeigt wurde

$$x^2 = 4Dt\left[\psi^*\left(1 - \frac{2}{v}\right)\right]^2, \qquad (2)$$

worin ψ^* die inverse Funktion zum Gaußschen Fehlerintegral bedeutet.

Trägt man für ein bestimmtes v, x als Funktion von $\sqrt{t}$ in einem Koordinatensystem auf, so müssen die Beobachtungspunkte bei Gültigkeit des Fickschen Gesetzes auf einer geraden Linie durch den Koordinatenursprung liegen. Abweichungen von diesem Gesetze oder systematische Beobachtungsfehler machen sich durch eine Krümmung der Kurve bemerkbar.

Die Methode wurde von Fürth auf gefärbte Lösungen angewendet; es wurde das Fortschreiten einer bestimmten Konzentration, d. h. in diesem Falle einer bestimmten Farbtiefe durch Vergleich mit einer Vergleichslösung von dieser Konzentration gemessen. Die Methode wurde von Ullmann[1]), später von Gicklhorn und Nistler[2]) in technischer Hinsicht verbessert und eine Reihe von Resultaten damit erzielt, u. a. der Nachweis einer systematischen Abhängig-

1) E. Ullmann, Zeitschr. f. Phys. **41**, 301, 1927; R. Fürth u. E. Ullmann, Kolloidzeitschr. **41**, 304, 1927.

2) A. Nistler, Kolloidchem. Beihefte **28**, 206.

Digitized by Google

keit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration und Abweichungen vom Fickschen Gesetz bei sehr großen Konzentrationen. Die Beschränkung der Methode auf gefärbte Substanzen läßt es wünschenswert erscheinen, das obige Meßprinzip auch auf ungefärbte Lösungen übertragen zu können. Anf Anregung und mit Unterstützung von Prof. Fürth habe ich daher die im folgenden beschriebene Methode aus-

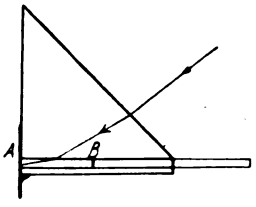


Fig. 2.

gearbeitet, die diesen Anforderungen entspricht und auch einige provisorische Messungen damit angestellt, die ihre Brauchbarkeit beweisen dürften[1]).

Das Prinzip der Methode besteht darin, daß die Ausbreitung einer bestimmten Konzentration durch Diffusion nicht wie bei der Fürthschen Anordnung durch Messung der Farbtiefe, sondern durch die des Brechungsquotienten erfolgt, und zwar derart, daß durch eine geeignete An-

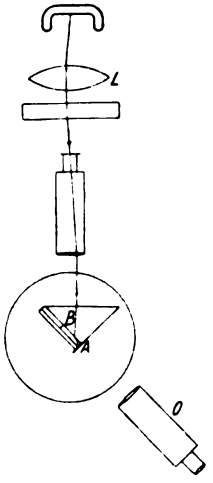


Fig. 3.

ordnung das Fortschreiten des Grenzwinkels der Totalreflexion zur Beobachtung gelangt. Die Meßkammer (Fig. 1) ist, wie die folgende Fig. 2 zeigt, auf die Kathetenfläche *B* eines gleichschenkligen, rechtwinkligen Glasprismas aufgekittet. Die Schmalseite bei *A* ist mit einem dünnen mattierten Deckglasstreifen abgeschlossen.

1) Zahlreiche Ratschläge technischer Natur gab mir Dr. Gicklhorn, dem ich hierfür zu großem Dank verpflichtet bin.

Das Prisma sitzt mit vertikaler Kante auf dem Tisch eines Spektralgoniometers. Der Kollimator desselben ist fest eingestellt und trägt statt des Spaltes eine punktförmige Blende, die durch eine Quecksilberdampflampe mit vorgesetztem Lichtfilter mit dem monochromatischen Licht der grünen *Hg*-Linie (5461 Å) beleuchtet wird. Durch die Linse *L* wird das Licht auf die Blende konzentriert. Das Licht fällt aus dem

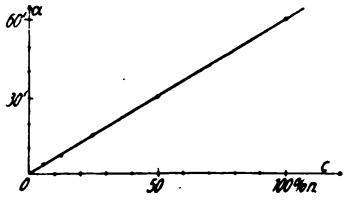


Fig. 4.

Kollimatorrohr als streng paralleles Bündel auf die Hypothenusenfläche des Prismas, wird an der Fläche *B* in die Flüssigkeit gebrochen und tritt bei geeigneter Stellung des Prismas durch das Mattglas *A* aus. *O* ist ein Mikroskop von zwanzigfacher Vergrößerung, das ebenfalls fest justiert und auf die Fläche *A* scharf eingestellt ist. Die Stellung des Goniometertisches und somit des Prismas läßt sich auf dem Teilkreis mit Hilfe einer Lupe ablesen.

Füllt man zunächst die Kammer mit einer Lösung von bestimmter Konzentration homogen an, so tritt bei einer bestimmten Winkelstellung des Prismas an der Fläche *B* Totalreflexion ein. Beim Überschreiten dieses Winkels tritt das Licht bei *B* streifend aus und die Fläche *A* erscheint dunkel. Wiederholt man den Versuch mit verschiedenen Konzentrationen und liest jedesmal den Winkel am Teilkreis ab, so erhält man die

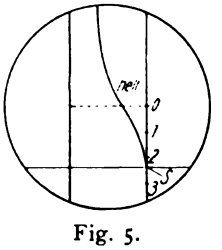


Fig. 5.

Eichkurve der Apparatur für die zu messende Substanz. Ein Beispiel einer solchen Eichkurve (für *KCl*) zeigt die Fig. 4.

Zur Anstellung des eigentlichen Versuches füllt man die Kammer ebenso wie bei der Fürthschen Methode, zieht den Schieber heraus und läßt gleichzeitig eine Stoppuhr laufen. Man sieht dann im Mikroskop ein Bild von der Art der Fig. 5, welches durch die mit der Höhe in der Kammer variierende Konzentration zustande

Digitized by Google

kommt. Die Spitze der Schattengrenze bei S befindet sich zur Zeit t in einer Höhe x über dem Schieberniveau; sie entspricht jener Konzentration, die bei der betreffenden Winkelstellung des Prismas gerade streifenden Austritt des Lichtbündels verursacht, bei der daher Totalreflexion eintritt. Die Messung wird so durchgeführt, daß man das Prisma sukzessive in die verschiedenen Winkelstellungen bringt und jedesmal das x des Punktes S an einem Okularmikrometer und die

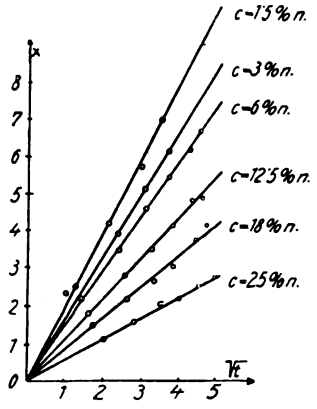


Fig. 6.

zugehörige Zeit t auf der Stoppuhr abliest. Man kann so innerhalb eines einzigen Diffusionsversuches das Fortschreiten einer ganzen Anzahl von Konzentrationen (6—7) verfolgen. Aus der Eichkurve entnimmt man zu jeder Winkelstellung das zugehörige c.

Für jedes c trägt man genau so wie bei der Fürthschen Methode x als Funktion von $\sqrt{t}$ in einem Koordinatensystem ein und erhält dann bei Gültigkeit der Diffusionsgleichung (1) gerade

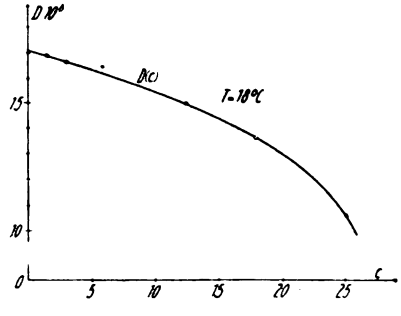


Fig. 7.

Linien durch den Ursprung. Die Fig. 6 zeigt als Beispiel die graphische Darstellung einer Meßreihe; jede Gerade entspricht einer anderen Konzentration. Mit Hilfe von Gleichung (2) kann man aus den gemessenen Größen D als Funktion von c bestimmen.

Als Beispiel für eine solcherart aufgenommene Meßreihe diene die folgende Fig. 7, die für eine wässerige Lösung von KCl D als Funktion von c darstellt. Man sieht auch hier wiederum, wie schon Ullmann nach der Fürthschen Methode an $KMnO_4$ zeigen konnte, eine starke Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration der Lösung, und zwar derart, daß D mit c abnimmt, was offenbar auf eine Assoziation der Ionen der Lösung untereinander oder mit den Molekülen des Lösungsmittels zurückzuführen sein dürfte.

Extrapoliert man den Wert auf eine unendlich verdünnte Lösung $c = 0$, so erhält man

$$D = 17{,}1 \cdot 10^{-6}.$$

Berechnet man andererseits aus der Nernstschen Formel

$$D = 2 P_0 \frac{u \cdot v}{u + v}$$

D mit Hilfe der bekannten Ionenbeweglichkeiten von K ($u = 64{,}7$) und Cl ($v = 65{,}4$), so erhält man

$$D = 16{,}9 \cdot 10^{-6},$$

was bemerkenswerter Weise mit dem experimentellen Wert sehr gut übereinstimmt. Dieselbe gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie hat seinerzeit auch schon Ullmann bei $KMnO_4$ erhalten.

Die Versuche werden in der nächsten Zeit mit einer verbesserten und vereinfachten Apparatur fortgesetzt und auf ein größeres Beobachtungsmaterial ausgedehnt werden.

M. Schuler (Göttingen), Die Fehler unserer Zeitmessung und ein Vorschlag zur Verbesserung der astronomischen Uhren.

Die heutige Zeitmessung beruht auf der Drehung der Erde gegen den Fixsternhimmel. Dabei ist stillschweigende Voraussetzung, daß die Drehgeschwindigkeit der Erde konstant bleibt. Nun zeigen aber die astronomischen Beobachtungen der Planeten und unseres Mondes, daß die vorausberechneten Zeiten nie genau stimmen. Deshalb haben Astronomen[1]) darauf hingewiesen, daß diese Unstimmigkeiten am leichtesten durch ein Schwanken unseres Zeitmaßes erklärt werden könnten, d. h. durch ein Schwanken in der Drehgeschwindigkeit der Erde. Nach den astronomischen Beobachtungen kom-

1) R. T. A. Innes, Union Observatory, Johannesburg 1925, Nr. 65; B. Meyermann, Göttingen. Naturwissenschaften **14**, 247, 1926; Ernest W. Brown, London, Nature **119**, 200, 1927.

Digitized by Google

men Schwankungen von etwa 1 sec im Jahr in Betracht. Daß Schwankungen der Erddrehung von dieser Größenordnung durch meteorologische Einflüsse hervorgerufen werden können, habe ich bereits früher nachgewiesen[1]). In kalten Perioden wachsen die Gletscher an den Polen der Erde. Das in den Gletschern aufgestapelte Wasser wird dem Meere und damit den Äquatorgegenden entzogen. Dadurch wird das Trägheitsmoment der Erde kleiner, und die Rotationsgeschwindigkeit muß entsprechend steigen. Eine Veränderung der Dicke der polaren Gletscher um 15 m kann die ganzen beobachteten Zeitdifferenzen erklären.

Um nachzuweisen, ob tatsächlich unser Zeitmaß schwankt, oder ob sonstige Störungen in unserm Planetensystem die Ursache der Abweichungen bilden, müssen wir eine genaue Uhr haben. Daß die Genauigkeit der besten jetzigen astronomischen Pendeluhren hierzu nicht genügt, beweisen die letzten Veröffentlichungen der Sternwarte von Greenwich über die neuen Shortt-Uhren[2]). Dies sind die besten Uhren, über welche die Astronomie gegenwärtig verfügt.

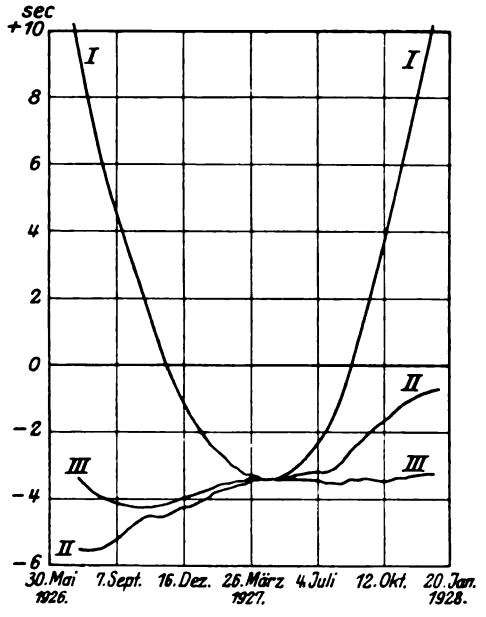


Fig. 1.

In Fig. 1 ist der Stand der Shorttuhr Nr. 3 vom Mai 1926 bis Januar 1928 dargestellt. Kurve I gibt den beobachteten, unverbesserten Uhrstand. Wir sehen daraus, daß dieser in den 20 Monaten der Beobachtung zweimal um 13 sec schwankt. Da eine Genauigkeit von 1 sec im Jahr nötig ist, um die etwaigen Schwankungen der Erddrehung nachzuweisen, so ist diese Uhr für solche Feinmessungen lange nicht ausreichend. Die auf der Figur dargestellten Kurven II und III werden später besprochen. Man erkennt aber auch, daß die Kurve I annähernd eine Parabel ist. Es muß also ein gesetzmäßiger, quadratischer Fehler bei der Uhr vorhanden sein.

Dieser Fehler klärt sich sofort auf, wenn man Fig. 2 betrachtet, welche den Gang der Uhr, berechnet von der Sternwarte Greenwich, für dieselbe Zeit darstellt. Kurve I gibt den unverbesserten Gang, während bei Kurve II eine Temperaturverbesserung nachträglich berechnet wurde. Man sieht, wie wenig der Temperaturfehler ausmacht. Dagegen bleibt der Gang nicht konstant, sondern wird stetig langsamer. Er ändert sich in der beobachteten Zeit von etwa —0,1 bis +0,1 sec im Tage. Da man eine Genauigkeit von $^1/_{300}$ sec im Tage benötigt, um Schwankungen in der Erddrehung nachzuweisen, so ist es klar, daß diese Uhr für solche Messungen nicht genügen kann. Die Sternwarte Greenwich hat durch die Kurve des Uhrganges eine gerade Linie gelegt, welche die wahrscheinliche Gangänderung der Uhr darstellt. Wir sehen daraus, daß der Uhrgang fast genau proportional mit der Zeit langsamer wird. Damit ist auch der quadratische Fehler im Uhrstand erklärt; denn dieser ist das Integral des Uhrganges, und man erhält also ein Fehlerglied:

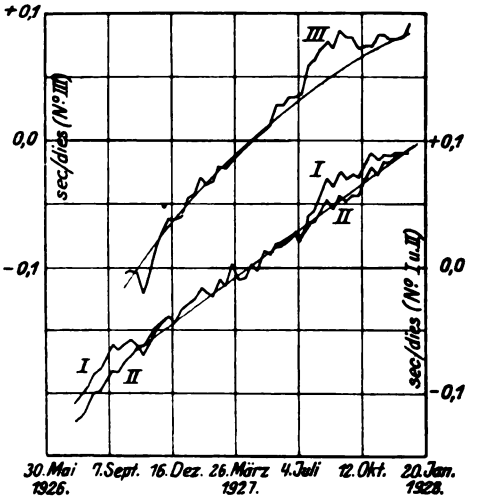


Fig. 2.

$$\int c \cdot t \cdot dt = \frac{c}{2} t^2 .$$

Daß die Parabel ihren Nullpunkt in der Mitte des Beobachtungszeitraumes hat, liegt natürlich an

1) M. Schuler, Göttingen, Zeitschr. f. Geophys. **3**, H. 2, 1927.

2) J. Jackson, M. A., D. Sc., and W. Bowyer, The Shortt Clocks at the Royal Observatory, Greenwich. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society **88**, 465, 1928 und **89**, 239, 1929.

Digitized by Google

der Berechnungsweise von Greenwich, welche die Mittelwerte von Uhrgang und Uhrstand ihren Beobachtungen zugrunde gelegt hat. Die bisherigen Kurven bezogen sich alle auf die Shorttuhr Nr. 3. Auch von der später aufgestellten Shorttuhr Nr. 11 gibt Kurve III der Fig. 2 den unverbesserten Gang wieder. Von einer Temperaturverbesserung ist bei dieser Uhr abgesehen, da die Laufzeit der Uhr zu kurz war, um den Temperaturkoeffizienten des Pendels genau genug zu bestimmen. Man sieht auch an dieser Uhr, daß der Gang dauernd langsamer wird, und die Erscheinung ist sogar etwas stärker als bei der älteren Uhr Nr. 3. Greenwich hat hier als mittlere Gangänderung eine Kurve durchgelegt, nach der sich die Gangänderung im Laufe der Jahre etwas verringern sollte. Ich glaube aber, man könnte hier ebensogut eine gerade Linie für die mittlere Gangänderung rechtfertigen, denn die Beobachtungszeit ist noch zu kurz, um zwischen beiden Fällen zu entscheiden.

Die Beobachtung ergibt, daß die Uhren mit der Zeit langsamer gehen, d. h. aber, daß die Länge des Uhrpendels dauernd wächst. Berechnet man für Shorttuhr Nr. 3 aus der mittleren Gangänderung die entsprechende Pendelverlängerung, so erhält man 1 μ in 120 Tagen. Zum Vergleich sei darauf hingewiesen, daß die Länge des deutschen Normalmeters auf $^1/_{100}$ μ angegeben wird. Sie kann jedenfalls auf $^1/_{10}$ μ für mehrere Jahre hindurch garantiert werden. Viel genauere Werte wird man aber angeben können, wenn es gelungen ist, das Normalmeter in Wellenlängen des Lichtes auszuwerten, an welcher Aufgabe schon mehrere Jahre hindurch gearbeitet wird. Im Gegensatz hierzu ändert sich die Länge der besten Normalpendel um 1 μ in 120 Tagen! Man sieht daraus, wie weit die Genauigkeit der Zeitmessung gegenüber der Längenmessung im Rückstand ist. Herr Jackson nimmt in seinem oben erwähnten Artikel an, daß die Pendelverlängerung auf Veränderung des verwendeten Invarstahls zurückzuführen ist. Ich glaube jedoch nicht, daß bei gut gealtertem Material so große Veränderungen möglich sind. Die Pendelverlängerung kommt offenbar durch das Strecken der Aufhängefeder des Pendels, die bei verhältnismäßig großer Belastung viele tausendmale im Tage hin- und hergebogen wird. Würde man statt der Federaufhängung eine Schneidenaufhängung für das Pendel verwenden, so würde man ebenfalls eine dauernde Pendelverlängerung erhalten, da sich die Schneide im Laufe der Zeit abnützt. Eine Pendelverlängerung ist also nicht zu vermeiden.

Will man eine genaue Zeitmessung machen, so muß man ein Pendel bauen, dessen Schwingungszeit trotz der Pendelverlängerung konstant bleibt, d. h. die Schwingungszeit muß unabhängig sein von der Pendellänge. Den Weg hierzu habe ich bereits 1927 angegeben[1]). Bei einem Pendel sind folgende Größen zu unterscheiden:

l = mathematische Pendellänge, welche für ein Pendel mit einem Massenpunkt und masselosem Aufhängefaden gilt. Hierfür ergibt sich die Schwingungszeit:

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{l}{g}}; \qquad (1)$$

a = physikalische Pendellänge, welche gleich dem Abstand des Schwerpunktes vom Aufhängepunkt ist. Die Schwingungszeit hierfür wird:

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{\varrho^2 + a^2}{ag}}; \qquad (2)$$

ϱ = Trägheitsradius des Pendels um den Schwerpunkt.

Durch ein Nachgeben der Pendelaufhängung ändert sich die physikalische Pendellänge. Damit die Schwingungszeit trotzdem konstant bleibt, muß man ein Pendel bauen nach der Bedingung:

$$\frac{\partial T}{\partial a} = 0. \qquad (3)$$

T wird in diesem Falle ein Minimum. Es berechnet sich hierfür:

$$a = \varrho;\ T = 2\pi\sqrt{\frac{2\varrho}{g}};\ l = 2\varrho. \qquad (4)$$

Die Schwingungszeit hängt in diesem Sonderfalle nur mehr von dem Trägheitsradius des verwendeten Pendelkörpers ab. Wir haben also tatsächlich die Forderung erfüllt, daß die Schwingungszeit unabhängig ist von der Pendellänge.

Betrachten wir nochmals auf Fig. 2 Kurve I und II, welche den Gang der Shorttuhr Nr. 3 darstellen. Würde man in diese Uhr statt des gewöhnlichen Uhrpendels ein Pendel nach meiner Berechnung einsetzen, so würde mit einem Schlag der große Gangfehler beseitigt sein; denn die dauernde Verlangsamung des Ganges fiele fort. Die schräg ansteigende Linie würde dann horizontal werden, und als Gangfehler blieben nur die kleinen Zacken in der Gangkurve und der Temperaturfehler übrig. Dieser letztere ist natürlich auch bei meinem neuen Pendel vorhanden, denn der Trägheitsradius ϱ ändert sich bei einer Ausdehnung des Materials. Die Beseitigung des Temperaturfehlers macht aber heute keine Schwierigkeiten mehr, da es Thermostaten gibt, welche die Temperatur des Uhrraumes sehr gut

1) M. Schuler, Göttingen, Zeitschr. f. Phys. 42. 547, 1927.

Digitized by Google

konstant halten. Ferner kann man durch fortlaufende Registrierung der Temperatur die letzten Reste der Temperaturfehler rechnerisch beseitigen. Die kleinen Zacken der Gangkurve kommen offenbar von Unregelmäßigkeiten des Pendelantriebes; doch sind auch alle Beobachtungsfehler darin enthalten. Diese Fehler sind aber klein und heben sich über längere Zeit großenteils heraus. Noch besser ersieht man aus Fig. 1, was mit meinem neuen „Ausgleichpendel" erreicht werden kann. Hier gibt Kurve I den Stand der Shorttuhr Nr. 3 wieder. J. Jackson, Greenwich, hat nun nach der Wahrscheinlichkeitstheorie berechnet, wie der Stand der Uhr gewesen wäre, wenn das Pendel seine Länge beibehalten hätte. Er erhielt Kurve II. Dann hat er noch die Temperaturverbesserung eingeführt, und es ergab sich Kurve III. Man sieht auch aus dieser Figur, wieviel die Längenänderung des Pendels ausmacht im Verhältnis zur Temperaturverbesserung. Aus Kurve III ersieht man aber

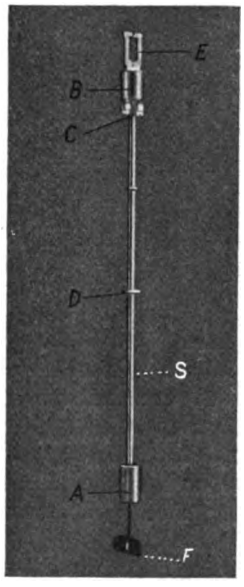


Fig. 3. Ausgleichpendel der neuen Uhr an der Sternwarte Göttingen. *S* Pendelstab, *A* Pendelgewicht, *B* Ausgleichsgewicht, *C* Aufhängeschneiden, *D* Reguliergewicht im Schwergewicht, *E* Magnet für den elektromagnetischen Antrieb, *F* Blende der photoelektrischen Synchronisierung.

auch, daß die Uhr tatsächlich auf 1 sec im Jahr genau ginge, wenn sie ein Pendel von konstanter Länge besäße. Man müßte also in die Shorttuhr ein Ausgleichpendel nach meinen Rechnungen einhängen; an einem Erfolg wäre dann nach den vorliegenden Beobachtungen von Greenwich nicht mehr zu zweifeln.

Nach der Minimumsbedingung der Gl. 3 habe ich eine neue Pendeluhr gebaut[1]), die in der Sternwarte der Universität Göttingen aufgestellt ist. Sie wurde von mir in der Zeitschrift für technische Physik beschrieben[2]). Das Ausgleichpendel, wie ich es nenne, ist in Fig. 3 dargestellt. Es besitzt zwei Pendelgewichte (*A* und *B*) an den Enden der Pendelstange (*S*). Diese beiden Gewichte sind so berechnet, daß $\varrho = l/2$ wird, wie dies Gl. 4 fordert. Da es sich um ein Sekundenpendel handelt, so muß $\varrho \lesssim 50$ cm sein. Das Pendel ist in Schneiden (*C*) aufgehängt. Der Abstand der Schneide vom Schwerpunkt (*D*) ist gleich ϱ gemacht, damit die Gl. 4 ($a = \varrho$) erfüllt ist. Im Schwerpunkt ist ein kleines Gewicht (*D*) angebracht, mit dem man die Größe von ϱ regulieren kann. Ein Uhrwerk ist nicht vorhanden. Der Antrieb wird elektromagnetisch erteilt (Magnet *E*). Der Gang der Arbeitsuhr wird mittelst eines Lichtstrahles durch die Blende (*F*) berichtigt.

Zur Zeit mache ich Versuche in der Göttinger Sternwarte mit dieser neuen Uhr, um deren Betriebssicherheit und Genauigkeit festzustellen. Erst nach Abschluß dieser Versuche, die sich natürlich über Jahre hinziehen werden, wird man zahlenmäßige Angaben über die Genauigkeit der Uhr machen können. Doch bin ich überzeugt, daß diese Versuche günstig verlaufen werden und somit die Astronomen durch das „Ausgleichpendel" ein genaues Zeitmaß erhalten werden.

1) Die Mittel wurden mir von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt.

2) M. Schuler, Göttingen, Zeitschr. f. techn. Phys. **10**, 392, 1929.

Arthur Korn (Berlin-Charlottenburg), Wellenmechanik und universelle Schwingungen.

Anschließend an einen Vortrag, den ich in jüngster Zeit in der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin gehalten habe, möchte ich zunächst daran erinnern, daß ich der Grundgleichung der Schrödingerschen Wellenmechanik

$$\Delta \Phi_j + (K_j - \beta \psi)\, \Phi_j = 0\,, \qquad (1)$$

(β gegebene positive Konstante)

für Korpuskeln, deren Bewegung durch die Gleichungen der klassischen Mechanik

$$m \frac{du}{dt} = -\frac{\partial \psi}{\partial x}, \ \ldots, \qquad (2)$$

bestimmt wird, den folgenden mechanischen Sinn gegeben habe:

Die für den Fall, daß die Kräftefunktion ψ explizite von t frei ist, mit (2) äquivalente Hamil-

Digitized by Google

ton-Jacobische Differentialgleichung:

$$\frac{1}{2} m \left\{ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2 \right\} = -\psi + \text{const} \tag{3}$$

für die Funktion φ, als deren partielle Ableitungen sich u, v, w, die Geschwindigkeitskomponenten, darstellen, muß in konkreten Fällen eine kleine Modifikation erleiden, wenn man die in der klassischen Mechanik als starr betrachteten Korpuskeln als schwach kompressible Teilchen behandelt, für welche die hydrodynamischen Gleichungen

$$\mu \frac{du}{dt} = -\mu \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}, \ldots, \tag{4}$$

und die Zustandsgleichung

$$p = c\mu \qquad (c \text{ konstant}) \tag{5}$$

anzusetzen sind, unter der Voraussetzung, daß auf jedes Element $\mu d\tau$ des Teilchens die Kraftkomponenten

$$-\mu \frac{\partial \varphi}{\partial x} d\tau, \ldots,$$

wirken, die in gegebenen Fällen übrigens auch besonders mechanisch zu interpretieren sind.

Man erhält, bei Voraussetzung eines wirbellosen Mediums, für das Geschwindigkeitspotential φ, als deren Ableitungen u, v, w zu gelten haben:

$$u = \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \ldots, \tag{6}$$

die folgende Differentialgleichung:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{1}{2}\left\{ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2 \right\} = -\Psi + c\int^t \Delta \varphi \, dt, \tag{7}$$

welche als Ersatz der Hamilton-Jacobischen Gleichung anzusehen ist; die untere Grenze des Integrals rechts ist absichtlich fortgelassen, da immer mit einer willkürlichen additiven Konstanten zu rechnen ist, welche erst durch Anfangsbedingungen ihre völlige Bestimmung findet.

Man kann nun zu Lösungen der obigen Differentialgleichung in folgender Weise gelangen: Man bestimmt zunächst eine Lösung, wie sie in der klassischen Mechanik auftritt, für die einfachere Gleichung

$$\frac{1}{2}\left\{ \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial z}\right)^2 \right\} = -\Psi + \text{const} \tag{8}$$

und berechnet nun Lösungen

$$\varphi = \varphi_0 + \chi \tag{9}$$

der genaueren Gleichung (7), unter der Voraussetzung, daß nun χ nicht mehr explizite von t frei ist, daß aber die ersten Ableitungen von χ gegen die ersten Ableitungen von φ_0 im allgemeinen sehr klein sind.

Wenn dieser Weg gangbar ist, so ergibt sich offenbar das Resultat, daß sich zu den Bewegungen der klassischen Mechanik noch kleine Bewegungen superponieren werden, welche durch die Funktion χ bestimmt sind.

Für die Funktion χ ergibt sich nun die lineare Gleichung

$$\frac{\partial \chi}{dt} + \frac{\partial \varphi_0}{\partial x}\frac{\partial \chi}{\partial x} + \frac{\partial \varphi_0}{\partial y}\frac{\partial \chi}{\partial y} + \frac{\partial \varphi_0}{\partial z}\frac{\partial \chi}{\partial z} = c\int^t \Delta \chi \, dt, \tag{10}$$

und wir können die allgemeine Lösung in der folgenden Form ansetzen:

$$\chi = \sum_j \mathfrak{F}_j(x,y,z)\, e^{\nu_j t} = \sum_j e^{\frac{\sigma_j}{2c}\varphi_0} \Phi_j(x,y,z) e^{\nu_j t}, \tag{11}$$

wobei die Funktionen $\Phi j\,(x, y, z)$ der Differentialgleichung

$$\Delta \Phi_j - \frac{\sigma_j^2}{c}\Phi_j + \frac{\sigma_j^2}{4c^2}\Psi \Phi_j = 0 \tag{12}$$

und gewissen Grenzbedingungen zu genügen haben.

Wir erkennen hier bereits die Verwandtschaft mit der Schrödingerschen Wellengleichung, die zu einer völligen Übereinstimmung führt, wenn wir noch

$$c = \alpha \frac{\sigma_j}{i} \equiv \alpha \nu_j \tag{13}$$

(α reelle, universelle Konstante, ν_j reelle Konstante, Frequenz der betreffenden Eigenschwingung) ansetzen.

Der Ansatz (13), der zu der Zustandsgleichung

$$p = \alpha \nu_j \cdot \mu \tag{14}$$

im Resonanzfalle führt, ist in den meisten Fällen, welche in der Wellenmechanik betrachtet werden, der einzige Resonanzfall, es gibt aber gewisse Ausnahmen, auf die ich hier ganz kurz eingehen will, im besonderen der Fall des kräftefreien Feldes, in welchem die Gleichung (12) in der Form

$$\Delta \Phi_j - \frac{\sigma_j^2}{c}\Phi_j = 0 \tag{15}$$

geschrieben werden kann. Für den Fall der Resonanz muß

$$\sigma_j = i\nu_j \tag{16}$$

und

$$\Delta \Phi_j + \frac{\nu_j^2}{c}\Phi_j = 0 \tag{17}$$

sein. Wir sehen, daß in diesem Fall keine Relation für c, wie die Gleichung (13), vorgeschrieben ist, c kann hier, wie in dem Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetz, mit der absoluten Temperatur proportional gesetzt werden.

Im kräftefreien Felde kann also alles genau so sein, wie in der gewöhnlichen Gastheorie, es

Digitized by Google

kann aber auch z. B. der Fall

$$c = \alpha \nu_j \qquad (18)$$

in Betracht gezogen werden; es ergeben sich für die beiden Fälle verschiedene Frequenzreihen[1]). Die eine Zahlenreihe wächst der anderen gegenüber quadratisch.

Wir sehen also, daß mehrere Möglichkeiten vorhanden sind; Eigenschwingungen der ersten Art, in welchem c die gewöhnliche Konstante des Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetzes ist, sind die früher von mir betrachteten universellen Schwingungen, als deren Folge wir die scheinbaren Fernwirkungen der Gravitation und andere scheinbare Fernkräfte erklären können; Eigenschwingungen der zweiten Art werden wir zweckmäßig für andere intermolekulare Kräfte heranziehen können, für welche die Wellenmechanik zuständig ist.

1) Die sich nicht bloß um additive Konstanten unterscheiden. Während die universellen Schwingungen ohne Rücksicht auf andere Bewegungen mit ziemlich großen Energien auftreten können, sind die Schwingungen der zweiten Art im allgemeinen nur Trabanten anderer sehr rascher Bewegungen.

E. Lohr (Brünn), Über Entwicklungsmöglichkeiten der Kontinuitätstheorie.

An der Stätte, wo mein Vorgänger an unserer Brünner Hochschule Gustav Jaumann, als Schüler und Assistent Ernst Machs und später als Professor der Experimentalphysik und der Physikalischen Chemie wirkte, sei es mir gestattet, soweit das die Kürze der mir zur Verfügung stehenden Zeit zuläßt, einige Worte über die Entwicklungsmöglichkeiten der von ihm begründeten Kontinuitätstheorie zu sagen. Unter „Kontinuitätstheorie" wollte Jaumann jene Richtung der theoretischen Physik verstanden wissen, „welche die sämtlichen physikalischen und chemischen Erscheinungen durch Nahewirkungs- und Differentialgesetze darzustellen sich zur Aufgabe macht, ohne Hypothesen über die korpuskulare Struktur der Materie oder gar Elektronenhypothesen heranzuziehen"[1]). Jaumann begann sein theoretisches Schaffen (1895) mit einer Undulationstheorie der Kathodenstrahlen. Er nimmt den Maxwellschen Gleichungen ihren linearen Charakter, indem er ε und μ, Dielektrizitätskonstante und Permeabilität, als Funktionen neuer „stofflicher" Variablen σ, τ auffaßt. Für diese stofflichen Variablen prägt er neue Differentialgesetze, wobei er sich von Analogien aus dem Gebiete der Schallwellen leiten läßt. Später erkennt er, daß σ und τ Dyaden (Tensoren) sein müssen, um eine, nicht nur für die als elektrostoffliche Longitudinalwellen gedeuteten Kathodenstrahlen, sondern auch für die Transversalwellen (Lichtwellen) wirksame Verkoppelung mit den elektromagnetischen Gleichungen zu ermöglichen, und so die Erscheinungen der Dispersion, Drehung der Polarisationsebene usf. zu erklären. Die Theorie wird dann noch durch weitere Gleichungsgruppen vervollständigt, so insbesonders durch die chemischen Dichtegleichungen, durch die Bewegungsgleichung, die Wärmegleichung, die Gravitationsgleichung. Von dem gesamten Gleichungssystem wird energetische und entropische Geschlossenheit gefordert, d. h. sie müssen so gebaut sein, daß sie ohne weitere Voraussetzungen die Deduktion der Differentialformen des Energie- und Entropiesatzes gestatten. Nachdem ich seit 1911 durch eine Reihe von Einzeluntersuchungen an der Entwicklung der Kontinuitätstheorie mitgearbeitet hatte, empfand ich auch die Notwendigkeit, mir über die von Jaumann intuitiv eingeschlagenen Wege methodologisch Rechenschaft zu geben[1]). Diese Notwendigkeit scheint mir angesichts der Krisis in der gesamten theoretischen Physik heute mehr denn je gegeben.

Außer allem Zweifel steht meines Erachtens, daß nur eine im dreidimensionalen Raume beharrende Kontinuumstheorie eine endgültig befriedigende, weil adäquate theoretische Ordnung des erfahrungsmäßig Gegebenen zu erzeugen imstande ist. Wir erleben die Naturerscheinungen nun einmal im dreidimensionalen Kontinuum unserer Raumanschauung, und ich vermag nicht einzusehen, inwiefern diese Raumanschauung weniger wesentlich für unsere ganze Geistigkeit sein sollte, als etwa die Formen unseres logisch-begrifflichen Denkens.

Wir wollen aber nunmehr die Frage zu beantworten versuchen: Welche Züge der von Jaumann begründeten Kontinuitätstheorie sind für jede Kontinuumstheorie konstitutiv, und welche können ohne Gefährdung der methodologischen Reinheit gegebenenfalls abgeändert werden? Wahrhaft konstitutiv für jede Kontinuumstheorie erscheint mir, wie es ja auch Jaumann schon betonte, die Beschreibung aller physikalisch-chemischen Erscheinungen lediglich durch Nahewirkungs- und Differentialgesetze, welche

1) G. Jaumann, „Physik der kontinuierlichen Medien". Wiener Denkschr. **95**, 461, 1918.

1) E. Lohr, „Atomismus und Kontinuitätstheorie in der neuzeitlichen Physik", Teubner 1926 und „Die Kontinuumsauffassung in der Physik", Scientia 1929, S. 13.

Digitized by Google

die zeitlichen Änderungen sämtlicher Zustandsvariablen durch den Augenblickszustand in dem betreffenden Raumpunkte und dessen differentieller Umgebung (einen isolierten Raumpunkt gibt es eben nicht) eindeutig bestimmen.

Natürlich kann es in solch einem stetig zusammenhängenden, eigenschaftsbegabten Raumkontinuum keine Fremdkörper, sondern nur relativ stabile Zustandsstrukturen geben, und es muß dann sinngemäß an die Stelle des Bewegungsbegriffes jener Fremdkörper der Begriff der räumlichen Fortpflanzung dieser Zustandsstrukturen treten. Das ist nichts so Absonderliches! Wären etwa die σ_k Zustandsvariable und

$$\frac{\partial \sigma_k}{\partial t} + \mathfrak{w} \cdot \nabla \sigma_k + f_k(\sigma_1, \sigma_2, .. \nabla \sigma_1, ..) = 0 \quad (1)$$

deren Differentialgesetze (t ist die Zeit, ∇ der Hamiltonsche Operator), so würde das Verschwinden aller in den f_k zusammengefaßten Glieder als rein mathematische Folge ergeben, daß sich der durch die Intensitäten der betreffenden σ_k charakterisierte Gesamtzustand mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{w}$ unverändert durch den Raum fortpflanzt, ohne daß $\mathfrak{w}$ von vornherein als Geschwindigkeitsvektor bezeichnet werden müßte. — Wichtig ist auch, daß sich verschiedene Zustandsgrößen am gleichen Orte und zur gleichen Zeit sehr wohl mit verschiedener Geschwindigkeit ausbreiten können. Da die Zustandsvariablen zur Beschreibung des gesamten Geschehens ausreichen müssen, können in den Differentialgesetzen, welche die zeitlichen Ableitungen bestimmen, außer diesen Zustandsvariablen und deren von der Wahl des Koordinatensystemes unabhängigen räumlichen Ableitungen nur noch universelle Konstanten auftreten, welche wegen der Isotropie des Raumes skalare Größen sein müssen. Soll das Naturgeschehen (bei gegebenen Randwerten) durch den Momentanzustand eindeutig bestimmt sein, so muß die zeitliche Ableitung der betreffenden Zustandsvariablen von erster Ordnung sein und linear in dem Differentialgesetze auftreten. Mehr über die spezielle Form der Differentialgesetze a priori, lediglich vermöge der Kontinuumsauffassung als solcher auszusagen, ist wohl nicht möglich. Schon die Forderung der energetischen Geschlossenheit ist natürlich kein Spezifikum der Kontinuumstheorie mehr, und dasselbe gilt auch von der Forderung der entropischen Geschlossenheit. Es gibt also von vornherein noch fast unbegrenzte Möglichkeiten für die Ausbildung der Kontinuumstheorie. Die oberste Forderung für die konkrete Gestaltung der Differentialgesetze wird sein, daß sie eine einheitliche, einfache, ungezwungene Ordnung und Beherrschung des Naturgeschehens ermöglichen sollen.

Der Weg, den Jaumann zur Erreichung dieses Zieles wählte, und auf dem ich ihm nachfolgte, nahm seinen Ausgang von auf bestimmten Gebieten schon bewährten Differentialgesetzen (Maxwell-Hertzsche Gleichungen, Bewegungsgleichung der Hydrodynamik und Elastizität, Wärmeleitungsgleichung, Diffusionsgleichung usf.), sie wurden ergänzt und verallgemeinert, wo es notwendig war; in möglichster Analogie zu ihnen wurden neue Differentialgesetze geschaffen, wo die Einführung weiterer Zustandsvariablen unvermeidlich schien; schließlich wurde das ganze System dieser Differentialgesetze zu einem energetisch und entropisch geschlossenen zusammengeschweißt.

So natürlich dieser Weg auch vom kontinuitätstheoretischen Standpunkte aus erscheinen muß, und so achtunggebietend die auf diesem Wege erzielten, leider so wenig allgemein bekannten Erfolge zweifellos sind, darf doch nicht übersehen werden, daß gerade er notwendig an allen jenen Tatsachen der Physik und Chemie vorüberführen mußte, welche in engstem Zusammenhange mit korpuskulartheoretischen Vorstellungen aufgefunden wurden. Die große Frage, von deren Beantwortung die Zukunft der Kontinuumstheorie und mit dieser meiner persönlichen Überzeugung nach auch die der theoretischen Physik überhaupt abhängt, lautet: In welcher Form vermag die Kontinuumstheorie in einer ihr adäquaten Weise alles „Korpuskulare" und „Quantenhafte" aufzunehmen? Vergleichen wir, um der Antwort näher zu kommen, die kontinuitätstheoretische mit der korpuskulartheoretischen Dispersionstheorie. Im ersten Falle sind die Differentialgesetze der stofflichen Zustandsvariablen, im zweiten die Bewegungsgleichungen der Ionen mit den elektromagnetischen Gleichungen gekoppelt. In beiden Fällen spielen die Eigenfrequenzen die entscheidende Rolle. Nun kommen die Eigenfrequenzen der stofflichen Gleichungspaare bei Jaumann durch die Verkoppelung je zweier Gleichungen eines Paares zustande:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \sigma}{\partial t} - p\tau + \cdots &= 0 \\ \frac{\partial \tau}{\partial t} + p\sigma + \cdots &= 0 . \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Je stärker die durch p gegebene Koppelung, um so höher die Eigenfrequenz; ganz ähnlich handelt es sich auch in der Korpuskulartheorie um eine stärkere oder schwächere Bindung der Ionen. Ein freies Ion (Elektron), eine einzelne, ungekoppelte Differentialgleichung erster Ordnung definieren gleicherweise noch keine Eigenschwingung. Es liegt der Gedanke nahe, das

Digitized by Google

einzelne Ion bzw. allgemein die einzelne Korpuskel und letzten Endes das einzelne Elektron bzw. Proton, natürlich nur soweit sie als solche jeweils physikalische Bedeutung besitzen, in der Kontinuumstheorie durch je eine stoffliche Differentialgleichung zu charakterisieren und alles weitere materielle Geschehen durch die Art der Verkoppelung dieser Differentialgesetze zu erklären. Das ist natürlich ein Programm, zu dessen Verwirklichung zunächst die Form der Jaumannschen stofflichen Gleichungspaare verlassen und durch im allgemeinen viel komplizierter verkoppelte Systeme von zahlreichen stofflichen Gleichungen ersetzt werden muß. Es wird sich dabei nicht nur um skalare, sondern um dyadische usf., insbesondere aber um vektorische Differentialgesetze handeln. Man kann sich dann in grundsätzlich gleicher Weise wie das in der klassischen Korpuskulartheorie geschah, etwa über die Eigenfrequenzen eines „dreiatomigen Moleküls" Rechenschaft geben. Besteht doch der mathematische Niederschlag des atomistischen Modells auch nur in untereinander verkoppelten Differentialgesetzen; der entscheidende Unterschied aber, daß es sich einmal um periodische Intensitätsschwankungen von Zustandsvariablen, das anderemal um periodische Korpuskularbewegungen im Raume handelt, tritt hier, da in diesem Falle die Annahme räumlicher Bewegungen mit den Tatsachen gar nichts zu tun hat, überhaupt nicht in Erscheinung. Ein nächster Schritt in Weiterverfolgung dieser Gedanken führt dazu, Jaumanns stoffliche Differentialgesetze, die ja nunmehr das durch die korpuskularen Vorstellungen repräsentierte Naturgeschehen kontinuitätstheoretisch wiedergeben sollen, wenigstens versuchsweise, unmittelbar in der Form der Hamiltonschen kanonischen Gleichungen einer Korpuskel anzuschreiben:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t} + \mathfrak{w}\cdot\nabla\,;\mathfrak{x} = s\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{w}} \\ &\frac{\partial \mathfrak{w}}{\partial t} + \mathfrak{w}\cdot\nabla\,;\mathfrak{x} = -s\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{x}} \\ &\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \nabla\cdot(\varrho\,\mathfrak{w}) = 0\,. \end{aligned} \tag{3}$$

Wir benutzen die Gibbs-Jaumannsche Schreibweise, also:

$$\mathfrak{w}\cdot\nabla\,; = \mathfrak{w}_x\frac{\partial}{\partial x} + \mathfrak{w}_y\frac{\partial}{\partial y} + \mathfrak{w}_z\frac{\partial}{\partial z}\,;$$

$$\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{w}} = \frac{\partial U}{\partial \mathfrak{w}_x}\mathfrak{i} + \frac{\partial U}{\partial \mathfrak{w}_y}\mathfrak{j} + \frac{\partial U}{\partial \mathfrak{w}_z}\mathfrak{k} \text{ u. s. f.}$$

x, y, z sind die Raumkoordinaten, $\mathfrak{i}$, $\mathfrak{j}$, $\mathfrak{k}$ den Achsen parallele Einheitsvektoren. $\mathfrak{x}$ und $\mathfrak{w}$ bedeuten hier vektorische Zustandsvariable, s eine beliebige skalare Zustandsfunktion, ϱ die Dichte, U die Energie pro Volumeinheit.

Gilt noch

$$\varrho\frac{\partial U}{\partial \varrho} = U, \tag{4}$$

so folgt aus (3), wenn wir der Reihe nach mit $\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{x}}$, $\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{w}}$, $\frac{\partial U}{\partial \varrho}$ multiplizieren und dann addieren, der Energiesatz in der Form:

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \nabla\cdot(U\,\mathfrak{w}) = 0. \tag{5}$$

Mit

$$\varrho\,\mathfrak{w} = \mathfrak{p}\ \text{(Impuls)} \tag{6}$$

lauten die ersten beiden der Gleichungen (3)

$$\begin{aligned} &\frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t} + \mathfrak{w}\cdot\nabla\,;\mathfrak{x} = \varrho s\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{p}} \\ &\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial t} + \nabla\cdot(\mathfrak{w};\mathfrak{p}) = -\varrho s\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{x}}, \end{aligned} \tag{3'}$$

welche für $\varrho s = 1$ den kanonischen Gleichungen formal vollkommen entsprechen. Entscheidend ist, daß hier $\mathfrak{x}$ eine Zustandsvariable, also nicht den Ortsvektor bedeutet[1]). Aus der Dichtegleichung in (3) und der Energiegleichung (5) erkennt man leicht, daß die Zustandsvariable $\mathfrak{w}$ die Geschwindigkeit bedeutet, mit welcher sich Massen bzw. Energieelemente durch den Raum fortpflanzen.

Handelt es sich um zwei miteinander verkoppelte „Korpuskeln", etwa um Kern und Elektron, so wird korpuskulartheoretisch gesprochen deren potentielle Energie von ihrem gegenseitigen Abstande abhängen. Läßt man sich von der formalen Analogie führen, so wird man jetzt jeder Korpuskel eine komplette Gleichungsgruppe (3) zuweisen und die potentielle Energie als Funktion von $\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2$ ansetzen. Berücksichtigen wir noch die Verkoppelung mit den elektromagnetischen Gleichungen und unterscheiden die beiden Gruppen durch Indizes, so können wir etwa schreiben

$$\begin{aligned} &\frac{\partial \mathfrak{x}_i}{\partial t} + \mathfrak{w}\cdot\nabla\,;\mathfrak{x}_i = s_i\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{w}_i} \\ &\frac{\partial \mathfrak{w}_i}{\partial t} + \mathfrak{w}\cdot\nabla\,;\mathfrak{w}_i = -s_i\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{x}_i} + g_i\left(\mathfrak{e} + \frac{\mathfrak{w}}{c}\times\mathfrak{m}\right) \\ &\frac{\partial \varrho_i}{\partial t} + \nabla\cdot(\mathfrak{w}\,\varrho_i) = 0\,. \end{aligned} \tag{7i}$$

Für $i = 1, 2$.

1) Es ist sehr interessant, daß W. Heisenberg und W. Pauli kürzlich in ganz anderem Zusammenhange auch dazu kamen, die kanonischen Koordinaten q_k als Raum-Zeitfunktionen aufzufassen. Vgl. Zeitschr. f. Phys. **56**, 1, 1929.

Digitized by Google

$\mathfrak{e}$ und $\mathfrak{m}$ bedeuten den elektrischen und magnetischen Vektor, c die Vakuumlichtgeschwindigkeit, während g_i eine zunächst noch verfügbare skalare Zustandsfunktion ist. Definieren wir die gemeinsame Ausbreitungsgeschwindigkeit $\mathfrak{w}$ durch

$$\varrho\,\mathfrak{w} = \varrho_1\,\mathfrak{w}_1 + \varrho_2\,\mathfrak{w}_2;\quad \varrho = \varrho_1 + \varrho_2 \qquad (8)$$

so wird der Energiesatz jedenfalls erfüllt, wenn die Energie pro Volumeinheit

$$U = \frac{1}{2}\,\varrho\,\mathfrak{w}^2 + \varrho\,V(\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2) \qquad (9)$$

ist, worin V eine skalare Funktion der „Abstände" $\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2$ bedeutet. Die Koppelungsglieder $g_i\left(\mathfrak{e} + \frac{\mathfrak{w}}{c} \times \mathfrak{m}\right)$ müssen natürlich durch ein Glied

$$\mathfrak{w} \sum_i g_i\,\varrho_i \qquad (10)$$

in der elektrischen Gleichung energetisch kompensiert werden.

Aus den Gleichungen (7i) folgt nun mit Berücksichtigung des Ansatzes (9) leicht:

$$\frac{\partial\,(\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2)}{\partial\,t} + \mathfrak{w}\cdot\nabla;\,(\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2) = (s_1\,\varrho_1 - s_2\,\varrho_2)\,\mathfrak{w} \qquad (11)$$

$$\varrho\left[\frac{\partial\,\mathfrak{w}}{\partial\,t} + \mathfrak{w}\cdot\nabla;\,\mathfrak{w}\right] + (s_1\,\varrho_1 - s_2\,\varrho_2)\,\frac{\partial\,U}{\partial\,(\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2)} = \sum_i \varrho_i\,g_i\left(\mathfrak{e} + \frac{\mathfrak{w}}{c} \times \mathfrak{m}\right).$$

Handelt es sich um einen Bereich, in dem die Zustandsvariablen als räumlich konstant angesehen werden können, so sind die ϱ_i nach (7i) auch zeitlich konstant und man erhält, wenn man noch den einfachsten Ansatz

$$V = \frac{1}{2}\,a^2\,(\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2)^2 \qquad (12)$$

macht, die s_i als Konstanten behandelt und das Koppelungsglied wegläßt, aus (11)

$$\frac{\partial^2\,(\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2)}{\partial\,t^2} + (a\,s_1\,\varrho_1 - a\,s_2\,\varrho_2)^2\,(\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2) = 0. \qquad (13)$$

Die Eigenfrequenzen sind hier demnach durch die Differenz zweier Terme bestimmt, wie es dem Ritzschen Kombinationsprinzip entspricht. Da nach (11) die zeitliche Ableitung von $\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2$ den Vektor $\mathfrak{w}$ bestimmt, werden vermöge des Koppelungsgliedes (10) gerade diese Eigenfrequenzen emittiert, und auch für die Dispersion maßgebend sein.

Über eine mögliche Verknüpfung dieser Ansätze mit der Schrödingerschen Wellengleichung vermag ich noch nichts Bestimmtes zu sagen. Wiederholt man die Gedankengänge, welche über die Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung zu der Schrödingergleichung führen, so liegt es vom Standpunkte unserer Ansätze nahe, an die Stelle der Differentialquotienten nach den Ortskoordinaten des drei —n dimensionalen Konfigurationsraumes die Differentialquotienten nach den Zustandsvariablen $\mathfrak{x}_i$ treten zu lassen, wodurch das so unerfreuliche Verlassen unseres dreidimensionalen Anschauungsraumes jedenfalls vermieden wird. In unserem speziellen Falle hätten die Eigenwerte der Schrödingergleichung die Größen $a\,s_i\,\varrho_i$ zu bestimmen, welche, da die s_i noch beliebige Zustandsgrößen sein können, natürlich nicht von den ϱ_i abzuhängen brauchen. — Es wäre nicht undenkbar, die Schrödingersche Wellengleichung lediglich zur Festlegung der unter bestimmten Bedingungen möglichen, in den eigentlichen Nahewirkungsgesetzen zunächst frei verfügbaren Materialkonstanten bzw. Materialfunktionen zu benutzen. Auch in diesem Falle hätte man sich noch zu entscheiden, ob man jedem Eigenwert eine Gleichungsgruppe (7i) zuschreiben und demnach stets mit unendlich vielen Gleichungsgruppen arbeiten will, ähnlich wie es die Quantenmechanik im Rahmen ihres Matrizenkalküls tut, oder ob man sich z. B. im Falle des „Wasserstoffatoms" mit einem Gruppenpaare (7i) begnügt und dann das Auftreten unendlich vieler Eigenfrequenzen durch einen entsprechenden nichtlinearen Charakter dieser Differentialgesetze erzwingt. Als extremste Annahme kämen für die Größen $a\,s_i\,\varrho_i$ unseres Beispieles geeignet gewählte Treppenfunktionen von $\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2$ in Frage[1]). Mir erscheint es als das Naturgemäße, an je einer nichtlinearen Gleichungsgruppe für jede „Korpuskel" festzuhalten. Diese Gleichungsgruppen können untereinander mannigfach verkoppelt sein, beispielsweise auch durch „Dämpfungsglieder" von der Form:

$$\mathfrak{w}_i\,b\,\frac{\partial\,U}{\partial\,\mathfrak{w}_k}\cdot\mathfrak{w}_k \text{ in der Gleichung für } \mathfrak{w}_i \text{ und}$$

$$-\mathfrak{w}_k\,b\,\frac{\partial\,U}{\partial\,\mathfrak{w}_i}\cdot\mathfrak{w}_i \text{ in der Gleichung für } \mathfrak{w}_k,$$

welche Glieder sich bei der Bildung der Energiegleichung gegenseitig wegheben, und zwar für jeden Wert der skalaren Zustandsfunktion b. Selbstverständlich können in dieser programma-

1) Es sei angemerkt, daß der Ansatz 9. unbeschadet des Zutreffens unserer Folgerungen, so erweitert werden kann, daß gerade dann, wenn s_1 und s_2 entgegengesetztes Vorzeichen annehmen, die „kinetische" Energie in die beiden Teilbeträge $\frac{1}{2}\,\varrho_1\,\mathfrak{w}_1^2 + \frac{1}{2}\,\varrho_2\,\mathfrak{w}_2^2$ zerfällt; was insofern nicht uninteressant ist, als der Vorzeichenwechsel eines s_i in der Quantentheorie dem Auftreten von Hyperbelbahnen entspricht.

Digitized by Google

tischen Darstellung nicht alle Möglichkeiten durchgesprochen werden; wichtig scheint mir aber der Begriff des „Stoßes" zwischen Differentialgesetzen. Von einem solchen Stoße werden wir sinngemäß zu sprechen haben, wenn ein Koppelungsglied so beschaffen ist, daß es nur unter besonderen Bedingungen für kurze Zeit von o merklich verschiedene Werte annimmt. Der Begriff der Stoßkoppelung ist ja vom Wienschen Löschfunkensender her bekannt, findet sich in anderem Zusammenhange übrigens auch schon bei Jaumann. Bei dieser Art der Verkoppelung hat man den Vorteil, analog wie bei Stoßvorgängen zwischen Körpern, ohne explizite Kenntnis der betreffenden Koppelungsglieder, lediglich auf Grund von allgemeinen Erhaltungssätzen Aussagen über den Zustand nach dem Stoße machen zu können, wenn der Zustand vor dem Stoße bekannt ist. Wenn wir die formale Analogie, welche sich in der Annahme, daß die potentielle Energie zweier gekoppelter Gleichungsgruppen nur von der Differenz $\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2$ abhängt, ganz gut bewährt hat, weiterverfolgen, so wäre zu erwarten, daß eine Stoßkoppelung zwischen zwei Gleichungsgruppen i und k dann wirksam wird, wenn in dem betreffenden Raum-Zeitpunkte $\mathfrak{x}_i = \mathfrak{x}_k$ wird. Es scheint mir nicht unwahrscheinlich, daß gerade die Stoßkoppelung berufen sein könnte, manches Quantenhafte im physikalischen Geschehen zu erklären.

Ich eile zum Schlusse, muß aber wenigstens einen Punkt noch kurz berühren. Die Jaumannsche Kontinuitätstheorie faßt die Temperatur als eine der Zustandsvariablen auf und fordert demgemäß die exakte Gültigkeit des Entropiesatzes. Ob man nun dieser Eigenart der Jaumannschen Theorie sympathisch oder antipathisch gegenübersteht, so darf keinesfalls außer acht gelassen werden, daß sie für eine Kontinuumstheorie an sich nicht konstitutiv ist. Nichts hindert uns, eine elementare Unordnung in der Intensitäts- und Richtungsverteilung der Zustandsvariablen anzunehmen und hierdurch die Voraussetzung für die Anwendbarkeit statistischer Methoden zu schaffen, man denke etwa an den analogen Fall der Hohlraumstrahlung. Erweist sich der hier versuchsweise betretene Weg des Aufsaugens der korpuskulartheoretischen Systematik in die Kontinuumstheorie weiterhin als fruchtbar, so wird möglicherweise auch die „kinetische" bzw. statistische Theorie der Wärme in irgendeiner geeigneten Fassung mit übernommen werden müssen.

Wie ich eingangs erwähnte, begann Jaumann seine kontinuitätstheoretischen Arbeiten mit einer Undulationstheorie der Kathodenstrahlen. Diese vermochte den kohärenten Ladungsstrom, die elektrische und magnetische Ablenkbarkeit und vieles andere grundsätzlich zu erklären, auch die Beugung der „Korpuskularstrahlen" folgt natürlich ohne weiteres. Auch dieser Teil der Theorie bedarf jedoch des weiteren Ausbaues. Und zwar glaube ich, daß die betreffenden Differentialgesetze so beschaffen sein müssen, daß aus ihnen eine der durch die „Beschleunigung" im elektrischen Felde bewirkten „kinetischen" Energie proportionale Frequenz dieser Wellen folgt. Ich möchte aber heute auf meine diesbezüglichen Ansätze noch nicht näher eingehen.

Ludwig Flamm (Wien), Wellenpartikel.

Die Wellenmechanik hat sich heute vollends nur zu einer Statistik der atomaren Prozesse entwickelt. Dies entspricht nicht den ursprünglichen Absichten ihrer Begründer L. de Broglie und E. Schrödinger. Diese wollten die elementaren Partikel aus Materiewellen aufbauen. Mit der Frage der Brauchbarkeit solcher Wellenpartikel beschäftigten sich noch in letzter Zeit die Arbeiten: Walter Wessel, Zur Frage der Wellengruppen in der Atommechanik[1]) und Ludwig Flamm, Wellengruppe und Wellenpaket[2]). Man sieht die Versuche, brauchbare Wellenpartikel zu konstruieren, heute im allgemeinen als aussichtslos an.

Der Grund der bisherigen Mißerfolge ist aber wohl nur darin zu sehen, daß man für die das Wellenpartikel aufbauenden Wellen die Gültigkeit der Schrödingerschen Wellengleichung voraussetzte. Diese partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung enthält aber ebenso wie ihre Weiterentwicklung zu dem Diracschen System von Differentialgleichungen erster Ordnung bereits die Konstanten des fertigen Partikels und die Wirkung des Feldes auf das Gesamtpartikel. Eine nur von der Wirkung von Wellen auf Wellen ausgehende fundamentale Wellenmechanik, die bisher nicht existiert, könnte logischerweise wohl eher die Grundlage abgeben, auf der das Problem des Wellenpartikels in Angriff zu nehmen wäre.

So muß es z. B. durch einen geeigneten Ansatz einer Abhängigkeit der Wellengeschwindigkeit vom Betrag der Wellenfunktion möglich sein, zu einem Eigenwertproblem zu gelangen, welches stationäre Wellenpartikel liefert. In mechanischer Deutung läuft dies auf innere Kräfte hinaus, welche das Wellenpartikel zusammen-

1) Jenaer Habilitationsschrift, Wolfenbüttel.
2) Physik. Zeitschr. **29**, 927, 1928.

Digitized by Google

halten. Es ist zu erwarten, auf diese Weise Wellenpartikel mit scharfer Frequenz zu erhalten, mit und ohne Singularität im Zentrum.

Daß man dem Elektron eine derartige Struktur zuzuschreiben hat, dafür spricht meines Erachtens die optisch-mechanische Analogie. Den Spin-Effekt der Elektronen pflegt man heute in Parallele zu setzen zur Polarisation des Lichtes. Man zerlegt das Licht meist in linearpolarisierte Komponenten, in manchen Fällen praktischer in zirkularpolarisierte Komponenten. Die linearen und zirkularen Schwingungen sind einander äquivalent. Es ist allbekannt, daß gekreuzte, $\frac{\pi}{2}$-phasenverschobene lineare Schwingungen eine zirkulare Schwingung zusammensetzen und daß andererseits entgegengesetzte zirkulare Schwingungen eine lineare Schwingung ergeben. Nach der Hypothese von Uhlenbeck und Goudsmit sollte der Elektronenspin in einer Drallbewegung des Elektrons bestehen. Wellenmechanisch passender wird man auch hier von einer zirkularen Schwingung sprechen, die man auf die Wirksamkeit innerer Kräfte zurückzuführen hätte. Das kommt darauf hinaus, die Materiepartikel ebenso als Oszillatoren aufzufassen, in die man in der älteren Quantentheorie das Licht oft zerlegt hat, was rein formal auf die Materiewellen bereits übertragen worden ist (Dirac-Jordan-Klein).

Aus den geschilderten Gründen halte ich es für voreilig, wenn man die Brauchbarkeit der Wellenpartikelvorstellung kurzerhand ablehnt, wie es so häufig geschieht. Bevor das Problem der Materiequanten nicht restlos geklärt ist, sollte man die dargelegten Möglichkeiten im Auge behalten.

B. Hostinský (Brünn), Ein allgemeiner Satz über die Brownsche Bewegung.

1. In einem geschlossenen Gefäß, das ganz mit homogener Flüssigkeit gefüllt ist, befindet sich ein kleiner Körper („beweglicher Punkt"), der durch Molekularstöße bewegt wird. Läßt man an den Wänden des Gefäßes verschiedene physikalische Bedingungen zu (bewegliche Punkte können dort entweder reflektiert oder teilweise absorbiert werden usw.), so wird man nach Poincaré[1]) und v. Smoluchowski[2]) zur folgenden Formulation des Problems über die Brownsche Bewegung geführt: Es sei $\Phi(A,B,t)$ die Wahrscheinlichkeit (oder, genauer gesagt, die Wahrscheinlichkeitsdichte im vierdimensionalen Raume der Koordinaten von B und der Zeit t), daß der bewegliche Punkt, falls er sich in einem Augenblicke in A befindet, nach t Sekunden in die Lage B gelangt. Einfache Überlegungen ergeben dann, daß Φ folgende Funktionalgleichung

$$\Phi(A,B,t+t') = \iiint \Phi(A,M,t)\,\Phi(M,B,t')\,d\tau_M \qquad (1)$$

erfüllt, wo $d\tau_M$ das Volumenelement in der Lage M bezeichnet; die Integration erstreckt sich auf das ganze Innere des Gefäßes. Die Wahrscheinlichkeitsdichte muß außer (1) noch folgende Bedingungen befriedigen:

$$\iiint \Phi(A,B,t)\,d\tau_B = 1, \quad \Phi > 0. \qquad (2)$$

Die Gleichung (1) wurde zuerst von v. Smoluchowski, und zwar für den Fall einer geradlinigen Bewegung aufgestellt. Smoluchowski hat auch einige spezielle Lösungen dieser Gleichung gefunden, welche verschiedenen Diffusionsproblemen entsprechen.

2. Man findet, daß in allen diesen speziellen Fällen[1]) nach Ablauf einer unendlich langen Zeit t die Wahrscheinlichkeit Φ einer Endlage B nur von B, nicht aber von der Anfangslage A abhängt, daß also

$$\lim_{t=\infty} \Phi(A,B,t) = \varphi(B). \qquad (3)$$

Nun gilt der allgemeine Satz, daß jede Funktion $\Phi(A,B,t)$, welche die Bedingungen (1) und (2) für $0 \leqq t \leqq T, 0 \leqq t' < T$ erfüllt, durch (1) und (2) eindeutig auch für jeden Wert von t, der größer als T ist, bestimmt ist und daß sie die Eigenschaft (3) besitzt. Um dies zu beweisen, kann man an eine Arbeit von Markoff[2]) aus 1907 anknüpfen. Markoff löst dort ein algebraisches Problem mit unstetigen Veränderlichen, die eine sogenannte Kette bilden. Sein Beweis wird auf unseren Fall der Funktionalgleichung Wort für Wort übertragen, indem gewisse Summen durch entsprechende Integrale ersetzt werden.

Wir nehmen jetzt an, daß mehrere Punkte sich in der Flüssigkeit bewegen und daß die

1) H. Poincaré, Calcul des Probalités, 2. Edition, Paris 1912, Chap. XVI.

2) M. v. Smoluchowski, Bulletin Internat. de l'ac. des sc. de Cracovie. A: 1913, p. 418 = Ostwalds Klassiker Nr. 207, H. 25.

1) Siehe R. Fürth, Wärmeleitung und Diffusion, im 2. Bande der Differential- und Integralgleichungen der Mechanik und der Physik, 7. Aufl., herausg. von Frank-Mises (Braunschweig, 1927). F. Perrin (Thèse, Paris; abgedruckt in Annales scientifiques de l'Ecole Norm. Sup., 1928) hat das Problem der Diffusion auf der Kugeloberfläche behandelt.

2) A. A. Markoff (Bulletin de la Société Physico mathématique de Kasan (2) XV., 1907, S. 135; russisch).

Digitized by Google

Bewegung eines beliebig unter ihnen gewählten nicht von der der anderen beeinflußt wird. Dann gibt die Funktion $\Phi(A, B, t)$ die Konzentration der beweglichen Punkte in B zur Zeit t an. So erhalten wir die folgende Fassung unseres Satzes: Nach einer unendlich langen Zeit wird die Konzentration in B gleich einer bestimmten Funktion des Punktes B; sie hängt nicht von der Anfangskonzentration der beweglichen Punkte ab.

3. Dieser Satz, entweder in soeben ausgesprochener Form, oder in einer Form, die der ursprünglichen Markoffschen nahe steht, wenn es sich um unstetige Übergänge handelt, kann auch in verschiedenen anderen Untersuchungen benützt werden, wo ein Endzustand als Resultat eines Mischungsvorganges begriffen werden soll: spontaner Wärmeausgleich in einem thermisch isoliertem Gase; Zustandekommen eines Gleichgewichtes der strahlenden Energie, wenn Energie unter Molekülen, Resonatoren und Freiheitsgraden des Äthers ausgetauscht wird usw. Herr v. Mises hat im Jahre 1920 solche Fragen über unstetige Energieveränderungen von Oszillatoren behandelt[1]).

4. In einigen Aufgaben der kinetischen Theorie braucht man den Mittelwert einer gegebenen Funktion $f(B)$ des Punktes B, seinen Limes f für $t = \infty$, sowie den Mittelwert von $[f(B) - f]^2$.

Auch diese Größen können nach Methoden berechnet werden, die Markoff in verschiedenen Arbeiten angegeben hat[2]).

5. Schließlich bemerken wir, daß aus den Formeln (1) und (2) folgende Regel sich ergibt: Um die Funktion $\Phi(A, B, t + t')$ für zwei feste Punkte A und B zu berechnen, braucht man nur das arithmetische Mittel der Werte $\Phi(B, M, t')$ zu bilden, indem man den dem veränderlichen Punkt M entsprechenden Wert mit dem Gewicht $\Phi(A, M, t)$ multipliziert. Diese Methode, die Werte von Φ für einen späteren Augenblick $t + t'$ als Mittelwerte von Größen Φ zu berechnen, welche einem früheren Augenblick t' entsprechen, ist geradezu mit Huygensschem Prinzip identisch. Sie bildet nach Markoff die Grundlage für den Beweis des oben angeführten allgemeinen Satzes und ich glaube, daß sie geeignet ist den Mechanismus verschiedener Diffusions- und Mischungsvorgänge zu beleuchten.

1) R. v. Mises, Physik. Zeitschr. **21**, 228—229, 1920. Über die Methode stetige verkettete Größen zu behandeln, siehe die Arbeiten des Autors (Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, **186**, 59, 487, 1928; Publications de la Faculté des Sciences de l'Université Masaryk, Brünn, 1928 Nr. 93) und die des Herrn Hadamard (Comptes Rendus, **186**, 189, 275, 1928).

2) Siehe z. B. Markoff-Liebmann, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Leipzig u. Berlin 1912, Anhang II und die Note des Autors in Comptes Rendus **189**, 78, 1929.

Reinhold Fürth (Prag), Versuch einer quantentheoretischen Berechnung der Massen von Proton und Elektron[1]).

In der klassischen Elektronentheorie hat die Frage nach der Struktur von Elektron und Proton einen ganz bestimmten Sinn. Man denkt sich sie als individuelle Ladungsanhäufungen, die durch eine bestimmte räumliche Dichteverteilung ihrer elektrischen Ladung definiert sind, die als Ganzes im Raume fortschreiten kann. Nimmt man an, daß die Ruhenergie ausschließlich elektrostatischen Ursprunges sei und die Ladungsverteilung kugelsymmetrisch, dann gilt für den Radius die Beziehung

$$r = \frac{e^2}{k m c^2}, \qquad (1)$$

worin e die Elementarladung, m die Ruhmasse und k eine Zahlenkonstante bedeutet, die von der Art der Ladungsverteilung abhängt.

Nach der neueren Quantentheorie ist die Sachlage wesentlich komplizierter, da sich gezeigt hat, daß das Bild der klassisch-mechanischen Bewegung eines Elementarteilchens nicht zutreffend ist. Nach der statistischen Deutung der Quantenmechanik liefern die quantenmechanischen Gleichungen nur die Wahrscheinlichkeiten für den Aufenthalt des punktförmig gedachten Elektrons in einem bestimmten Raumpunkt zu einer bestimmten Zeit. Vom Standpunkte der Feldphysik ist jedoch die mit einer unendlich großen Energiedichte verknüpfte Annahme eines punktförmigen Teilchens nicht befriedigend.

Gemäß der für die Quantenmechanik fundamentalen Heisenbergschen Unschärferelation läßt sich der Ort eines Partikels prinzipiell mit beliebiger Schärfe festlegen, wenn auf die Festlegung des kanonisch zugeordneten Impulses vollkommen verzichtet wird. Dies ist identisch mit der Vorstellung eines punktförmigen Partikels. Wir behaupten im Gegensatz hierzu, daß die Koordinaten eines Elementarpartikels prinzipiell nur mit einer ganz bestimmten, minimalen Unschärfe q_0 beobachtbar seien, die wir als die räumliche Erstreckung oder den „Radius" des Partikels deuten, und daß diesem q_0 eine bestimmte Unschärfe p_0 des Impulses derart zugeordnet sei, daß die Beziehung

$$q_0 \cdot p_0 = h \qquad (2)$$

erfüllt ist. Wir bezeichnen diese Hypothese als die Hypothese der elementaren Unschärfe.

Wir deuten die Relation (2), indem wir behaupten, daß der n-dimensionale Konfigurations-

1) Vergleiche die Mitteilungen des Verf. über diesen Gegenstand Zeitschr. f. Phys. **57**, 429, 1929; Naturw. **17**, 688, 728, 1929.

Digitized by Google

raum eines Elementarpartikels mit n Freiheitsgraden eine natürliche Zellstruktur mit der „Kantenlänge" q_0 besitzt und analog der Impulsraum mit der Kantenlänge p_0. Man sieht leicht, daß dies bedeutet, daß die Lineardimensionen des Partikels die Größe q_0 haben und daß der Impuls nach einem Quantum p_0 gequantelt ist.

Zu (2) tritt noch die analog gebildete und schon von Sommerfeld[1]) angegebene Gleichung

$$t_0 \cdot E_0 \cdot = h \qquad (3)$$

hinzu, die ähnlich gedeutet, aussagt, daß dem Korpuskel eine Schwingung von der Schwingungsdauer t_0 zugeordnet ist und daß die Energie nach Maßgabe des Quantums E_0 gequantelt ist.

Wendet man die Hypothese zunächst auf ein Lichtquantum an, so ist t_0 die Schwingungsdauer $\frac{1}{\nu}$ und (3) ist erfüllt, wenn man $E_0 = h\nu$ setzt. Ferner sieht man, daß (2) befriedigt wird, wenn man den Linearimpuls $p_0 = \frac{h\nu}{c}$ setzt und den Radius des Lichtquantums gleich seiner Wellenlänge λ, was der bekannten Hypothese von Ornstein und Burger[2]) entspricht.

Die Anwendung der Hypothese auf ein Elektron oder Proton liefert zunächst nach (3), wenn man $E_0 = m_0 c^2$ setzt für t_0 die Schwingungsdauer der dem ruhenden Partikel nach de Broglie zugeordneten Schwingung; für ein bewegtes Partikel resultiert dieselbe Größe mittels der Lorentz transformation für die Zeit transformiert. Gleichung (2) liefert, wenn man darin für p_0 den Impuls des Teilchens setzt, für q_0 die de Broglie-wellenlänge desselben: $q_0 = \frac{h}{m_0 v}$. Erhöht man die Geschwindigkeit des Teilchens immer mehr, so nähert sich schließlich für $v = c$ q_0 seinem kleinsten Wert $q_0 = \frac{h}{m_0 c}$. Man wäre nach der Hypothese der elementaren Unschärfe geneigt, diese Größe als den Radius des Partikels anzusehen. Einsetzen der bekannten Werte von h, m_0 und c liefert jedoch für q_0 einen etwa 2000 mal so großen Wert, als Formel (1).

Es liegt nahe, zu vermuten, daß diese Nichtübereinstimmung darauf zurückzuführen ist, daß unsere Hypothese ohne weiteres nur auf elektrisch neutrale Gebilde angewendet werden kann. Wir betrachten deshalb das einfachste, materielle, elektrisch neutrale Gebilde, das „Neutron", das aus zwei sich unmittelbar berührenden elektrisch geladenen Partikeln, nämlich aus einem Proton und einem Elektron bestehen soll. In diesem Falle folgt aus (2) die Beziehung

$$(r_e + r_p)(m_e + m_p)\, c = h\,, \qquad (4)$$

die augenscheinlich durch die bekannten Werte der darin vorkommenden Größen erfüllt wird (der Index e bezieht sich auf das Elektron, der Index p auf das Proton). Wir kommen auf die Diskussion dieser Beziehung gleich zurück.

Ist q eine Winkelkoordinate, dann besagt (2) im Falle eines Partikels mit einer ausgezeichneten Symmetrieachse, da der q-Raum, der seinen Drehungen zugeordnet ist, eine Zellteilung mit der Kantenlänge 2π besitzt, daß der Drehimpuls um die ausgezeichnete Achse ein Quantum von der Größe $\frac{h}{2\pi}$ hat, was z. B. für ein Atomelektron mit nicht kugelsymmetrischer Schrödingerscher Ladungswolke zutrifft. Bei vollkommener Kugelsymmetrie hingegen ist die Kantenlänge gleich der natürlichen Unschärfe in der Bestimmungsmöglichkeit einer Achsenrichtung im Raume, also gleich 4π, und der zugehörige Drehimpuls gleich $\frac{h}{4\pi}$. Dies ist nichts anderes als das Spinmoment, das so aus unserer Hypothese zwangsläufig für ein freies Elektron oder Proton, oder eine kugelsymmetrische Ladungswolke im Atom folgt.

Wir betrachteten vorhin ein aus einem Proton und einem Elektron zusammengesetztes, mit Lichtgeschwindigkeit bewegtes Neutron. Ein solches ist offenbar, da es eine elektrisch neutrale mit Lichtgeschwindigkeit bewegte Energie darstellt, identisch mit einem Lichtquantum bestimmter Frequenz ν. Die Kombination von Elektron und Proton zum Lichtquantum ist nichts anderes als der bekannte „Zerstrahlungsprozeß" der Materie, der umgekehrte Vorgang, der „Trennungsprozeß" liefert Materie aus Strahlung.

Soll der letztere Prozeß möglich sein, so muß nach unserer Annahme die Summe der Radien von Proton und Elektron, gleich dem Radius des Lichtquants, also nach dem vorhin gesagten gleich seiner Wellenlänge λ sein, und die Energie des Lichtquants gleich der Summe der Ruhenergien der vollkommen getrennten Partikel. Es gelten also die Gleichungen

$$r_e + r_p = \lambda = \frac{c}{\nu}, \qquad (5)$$

$$h\nu = m_0 c^2 + m_p c^2\,, \qquad (6)$$

aus denen man durch Elimination von ν sofort zu (3) zurückkommt.

Wenden wir nun die Gleichung (1) auf die beiden Elementarpartikel an und setzen hieraus für r_p und r_e in (3) ein, so erhalten wir für die

1) A. Sommerfeld, Physik. Zeitschr. **22**, 1921 und I. Congr. Solvay.

2) Ornstein und Burger, Zeitschr. f. Phys. **20**, 345, 1924.

Digitized by Google

Größe $\mu = \frac{m_p}{m_e}$ die quadratische Gleichung

$$\mu + \frac{1}{\mu} + 2 = kz\,, \tag{7}$$

worin z die dimensionslose Größe

$$z = \frac{hc}{e^2} = 862{,}64 \pm 0{,}68 \tag{8}$$

bedeutet[1]). Da z groß gegen Eins ist, lauten die beiden reziproken Lösungen von (7)

$$\mu_1 = kz - 2\,, \quad \mu_2 = \frac{1}{kz-2}\,. \tag{9}$$

Das Massenverhältnis von Proton und Elektron ist also durch unsere Hypothese zwangsläufig bestimmt.

Nimmt man an, daß die Ladung der kugelförmigen Partikel auf ihrer Oberfläche sitzt, dann ist $k = 2$ und man erhält aus (8) und (9) $\mu = 1723$. Legt man jedoch statt dessen für das ruhende Elektron und Proton nach dem Muster einer Schrödingerschen Ladungswolke eine räumliche Dichteverteilung ihrer Ladungen von der Gestalt

$$\varrho = \varrho_0 e^{-\frac{r}{r_0}} \tag{10}$$

zugrunde und definiert als Radius dieses Gebildes sinngemäß jenen Abstand vom Mittelpunkte, in dem die ganze Ladung zusammengedrängt dasselbe Moment in bezug auf den Mittelpunkt ausüben würde, wie die nach (10) verteilte Raumladung, dann erhält man nach einfacher Rechnung

$$k = 32/15$$

und mit Benutzung dieses Wertes aus (8) und (9)

$$\mu = 1838{,}2 \pm 1{,}4\,,$$

was mit dem experimentellen, aus spektroskopischen Beobachtungen entnommenen Wert $1838{,}3 \pm 1$ [2]) innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.

Mit dem erhaltenen Wert von k folgt aus (1) für die Radien der Elementarpartikel

$$r_e = 1{,}31 \cdot 10^{-13}\,\text{cm}, \quad r_p = 7{,}15 \cdot 10^{-17}\,\text{cm}$$

und für die Wellenlänge des Lichtquants, aus dem sie durch den Trennungsprozeß entstehen sollen

$$\lambda = 1{,}31 \cdot 10^{-5}\ \text{Å}.$$

was die Größenordnung der kürzesten gemessenen Wellenlänge der durchdringenden Strahlung hat, die nach unserer Hypothese ebensogut als Wellen-, wie als Korpuskularstrahlung angesehen werden kann.

Wir wollen nun versuchen, außer dem Verhältnis der Massen von Proton und Elektron auch diese Massen selbst zu berechnen und damit gleichzeitig zu zeigen, wieso durch den Trennungsprozeß Materie nur gerade aus Lichtquanten mit der eben angegebenen Wellenlänge und nicht aus anderen entstehen kann und daher nur Protonen und Elektronen einer Art existieren, indem wir eine jüngst von Eddington[1]) aufgestellte Theorie weiter entwickeln, aus der dieser Forscher den Wert der Elementarladung e auf die universellen Größen h und c zurückführen konnte.

Nach dieser Theorie spielt die Kinematik des Elektrons (und Protons) nicht in einem vierdimensionalen, sondern in einem 16 dimensionalen Raum-Zeitkontinuum, so daß zur vollkommenen Festlegung eines Elektrons 16 Bestimmungsstücke gegeben sein müssen. Wir nehmen nun an, daß diese 16 Bestimmungsstücke eine wirkliche physikalische Bedeutung haben und daß daher physikalische Prozesse denkbar sein sollen, durch die man diese Größen wirklich beobachten könnte. Definiert man daher ein Elektron durch seinen Radius allein, so gibt es in Wirklichkeit noch sehr viele, voneinander prinzipiell unterscheidbare Elektronen, die durch den Radius allein nicht unterschieden werden können.

Wir denken uns diese Größen als eine Art Verallgemeinerung des Spinvektors und ordnen daher dem Elektron im 16-dimensionalen Raum 16 aufeinander senkrecht stehende Vektoren zu. Das im Koordinatenursprung befindliche Elektron ist dann vollkommen definiert, wenn von jedem Vektor angegeben ist, in welche Achsenrichtung er weist. Zu einem durch seinen Radius allein definierten Elektron gehören also so viele voll bestimmte Elektronen, als es Vertauschungen der Achsen gibt. Lassen wir auch „entartete" Elektronen zu, die in einem weniger als 16-dimensionalen Raum spielen, wo also zwei oder mehrere Vektoren zusammenfallen, dann gibt es im ganzen 16^{16} solche Vertauschungen.

Für ein durch seinen Radius allein bestimmtes Neutron, das in beliebiger Weise aus einem Proton und einem Elektron zusammengesetzt wird, ergeben sich so offenbar 16^{32} ununterscheidbare Möglichkeiten.

Nach der Hypothese der elementaren Unschärfe folgern wir, da die Unschärfe in der Beobachtung des durch seinen Radius allein definierten Neutrons 16^{32}mal so groß ist, als die des vollständig bestimmten Neutrons, daß der im üblichen Sinne definierte Radius r_0 des Neutrons

1) Nach Birge, Phys. Rev. Suppl. **1**, July 1929.
2) Nach Birge, Phys. Rev. Suppl. **1**, July 1929.

1) A. S. Eddington, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 524, 1928, **122**, 358, 1929.

Digitized by Google

16^{32}mal so groß ist als sein wirklich elementarer Unschärfebereich q_0. Man sieht leicht, daß für die von uns betrachteten Achsenvertauschungen im 16-dimensionalen Raum die Kante der Elementarzelle gleich der Länge eines größten Viertelkreisbogens auf einer Kugel mit einem Radius ist, den wir als den „wahren" Radius des voll bestimmten Neutrons anzusehen haben.

Es erscheint plausibel, diesen Radius, der die kleinste physikalisch sinnvolle Länge an einer kugelsymmetrischen Massenverteilung bedeutet mit dem aus der allgemeinen Relativitätstheorie für das Gravitationsfeld einer punktförmigen Masse m_0 bestimmten „Gravitationsradius" r_g zu identifizieren, der aus der Gleichung

$$r_g = \frac{2 m_0 G}{c^2} \qquad (11)$$

definiert ist, worin $G = 6{,}66 \cdot 10^{-8}\, C \cdot G \cdot S.$ die gewöhnliche Gravitationskonstante ist. Demnach ist dann der wahre Unschärfebereich q_0 des Neutrons

$$q_0 = \frac{\pi}{2} \cdot r_g \qquad (12)$$

und nach unserer obigen Behauptung sollte gelten

$$y = \frac{r_0}{r_g} = \frac{\pi}{2}\frac{r_0}{q_0} = \frac{\pi}{2} \cdot 16^{32} = 5{,}34 \cdot 10^{38}. \qquad (13)$$

Andererseits folgt aus (1), (8), (9) und (11) mit vernachlässigbar kleinem Fehler

$$y = \frac{r_0}{r_g} = \frac{h c}{2 m_0^2 G}. \qquad (14)$$

Setzt man hierin die bekannten Werte von h, c, m_0 und G[1]) ein, so erhält man

$$y = (5{,}33 \pm 0{,}03) \cdot 10^{38},$$

was mit dem Wert (13) innerhalb der Fehlergrenzen vollkommen übereinstimmt.

Ist unsere Hypothese richtig (und die vollkommene zahlenmäßige Übereinstimmung scheint dies zu bestätigen), dann ist durch sie nicht nur das Verhältnis, sondern auch die Summe der Massen von Proton und Elektron und damit sind diese Massen selbst auf die universellen Größen h, c, G zurückgeführt, so daß im Verein mit der Eddingtonschen Theorie sowohl die Ladung als auch die Massen der beiden Elementarbausteine der Materie sich aus den Fundamentalgrößen der Quantentheorie und der Relativitätstheorie ableiten lassen.

1) Nach Birge, Phys. Rev. Suppl. **1**, July 1929.

Freilich ist zu bemerken, daß aus unserer Entwicklung durchaus nicht folgt, warum stets die positive Ladung die große und die negative Ladung die kleine Masse hat und es ist auch kaum anzunehmen, daß die berüchtigte Unsymmetrie der beiden Ladungsvorzeichen auf diesem Wege erklärt werden könnte.

V. Dolejšek und K. Pestrecov (Prag), Die Bestimmung des Niveauverlaufes im periodischen System aus den Werten der achten Gruppe.

Wie wir in unseren Arbeiten gezeigt haben, läßt sich der Verlauf der Niveauwerte für die Edelgase durch die Gleichung vierten Grades darstellen in der Form:

$$\nu/R = a + bN + cN^2 + dN^3 + eN^4.$$

Durch diese Gleichung ist mit einer gewissen Genauigkeit der Verlauf für alle Elemente des periodischen Systems bestimmt.

Wenn man zur Berechnung dieser Gleichung nur die Werte chemisch homologer Elemente benutzt (und nur solche darf man vergleichen), zeigen die Differenzen der berechneten und gemessenen ν/R-Werte periodische Schwankungen. Die Realität dieser Schwankungen haben wir durch unsere Messungen in der Umgebung des Elementes Atomnummer 28 in unseren Arbeiten bewiesen. Durch weitere Messungen in der Umgebung der Atomnummer 46 (welche gemeinsam mit H. V. Kunzl ausgeführt wurden) und durch die Messungen von L. Lindsay und K. Chamberlain und durch die genaue Untersuchung des Verlaufes hat sich gezeigt, daß die erwähnte Gleichung nicht nur für fünf, sondern für alle sechs Edelgase genügt. Weiter hat es sich herausgestellt, daß unsere Gleichung vierten Grades nicht nur für diese sechs Elemente, welche sich an den Enden der Perioden befinden, genügt, sondern auch für die Elemente, die die Hälfte der ersten und zweiten zweifachen Periode darstellen, erfüllt ist. Das sind also wieder zwei Elemente, die in der achten Gruppe des periodischen Systems liegen. Und noch ein Element der großen Periode erfüllt die Gleichung, worauf wir erst bei dem Verlauf der weiteren Niveaus eingehen werden. Somit erfüllen von der achten Gruppe (zusammen mit der nullten Gruppe) neun Elemente die Gleichung vierten Grades.

Da die fünf Elemente, mit Hilfe deren die Gleichung berechnet wurde und die weiteren vier, die auch die Gleichung erfüllen, homologe Elemente sind, muß man in diesem Umstand eine Erscheinung von physikalischer Bedeutung

Digitized by Google

erblicken. Denn wenn man durch fünf Elemente eine Kurve vierten Grades legt, muß man im allgemeinen erwarten, daß die Differenzen der gemessenen und der aus der Gleichung berechneten Werte gerade dort am größten erscheinen, wo die Elemente am meisten von den Edelgasen entfernt sind. Das ist also eben in den Hälften der Perioden. Aber eben diese Stellen des periodischen Systems zeigen keine Differenzen gegen die aus der Gleichung berechneten Werte. Und alle diese Elemente liegen in der achten Periode. Aus dem Verlaufe der Differenzen tritt deutlich hervor: die erste einfache Periode, die zweite einfache Periode, die erste zweifache und die zweite zweifache Periode. Den Charakter des Verlaufes der großen Periode können wir noch nicht eindeutig bestimmen (nach den weiteren Arbeiten unserer Mitarbeiter hat es den Anschein, daß entweder sich das K-Niveau anders verhält oder daß die Erfüllung der Gleichung für das K-Niveau bei den Platinerden wegen der kleinen Meßgenauigkeit zufällig ist).

Wir können nun unsere empirisch berechnete Gleichung für die achte Gruppe in einer anderen Form schreiben. Es ist die biquadratische Form

$$\nu/R = e\,(N-\delta)^4 + f\,(N-\gamma)^2 + a',$$

welche sich mit der Sommerfeldschen Formel für die Relativitätsniveaus

$$\nu/R = \frac{\alpha^2}{n^4}\left(\frac{n}{k}-\frac{3}{4}\right)(N-\delta)^4 + \frac{1}{n^2}(N-\gamma)^2$$

vergleichen läßt. Diese vierkonstantige Formel vierten Grades, die die Gleichung von Moseley (zweiten Grades) durch das Relativitätsglied korrigiert darstellt, ist in dieser Form mit Vernachlässigung der weiteren höheren Glieder von Bohr und Coster auf Grund experimentellen Materials diskutiert worden und Abschirmungszahl γ als eine Funktion der Atomzahl gesetzt. In unserer allgemeinen Formel bekommen wir fünf Konstanten gegen vier Konstanten der theoretischen Formel. Wenn wir als Beispiel im speziellen Falle für das K-Niveau die Koeffizienten in dieser Form umrechnen, bekommen wir bei Einführung der Sommerfeldschen Relativitätskonstante:

$$\nu/R = \frac{\alpha^2}{3{,}76}(N+15{,}69)^4 + \frac{1}{1{,}24}(N-1{,}57)^2 + 0{,}35$$

während die Theorie gibt

$$\nu/R = \frac{\alpha^2}{4}(N-\delta)^4 + \frac{1}{1^2}(N-\gamma)^2.$$

Wir sehen, daß die fünfte Konstante (absolutes Glied) in unserer Formel praktisch verschwindet. Wenn wir nun in dieser gleichen Form unsere anderen Koeffizienten mit Sommerfeld, Bohr und Coster als Quantenzahlen und Abschirmungszahlen deuten, bekommen wir für die achte Gruppe:

$$n = 1{,}115, \quad k = 0{,}964, \quad \delta = -15{,}961, \quad \gamma = 1{,}570.$$

Also für eine Gruppe des periodischen Systems alle streng konstant. Die Quantenzahlen ergeben sich so, wie man erwarten konnte. Für die Elemente der achten Gruppe hat sich also die Abschirmungskonstante γ auch als konstant erwiesen.

Bohr und Coster bezeichnen diese Abschirmungskonstante als „Gesamtabschirmungszahl", welche angenähert durch die Formel $\gamma = \alpha_{n,k} + n^2\beta_{N,n}$ gegeben ist, wobei $\alpha_{n,k}$ konstant ist und β eine Funktion der Quantenzahl und Atomnummer darstellt. Mit Hilfe dieser Bohr-Costerschen Formel kann man unsere Gleichung auch auf alle anderen Elemente des periodischen Systems ausdehnen. Wenn man die Werte derjenigen Elemente berechnet, die von unserer Gleichung am meisten abweichen und wenn man prüft wie sich dabei γ ändert, ergeben sich die Maximalschwankungswerte von γ mit $\gamma = 1{,}57 \pm 0{,}2$, das heißt: wenn man in unserer Formel für die achte Gruppe γ gleich $\alpha_{n,k}$ macht und für alle anderen Elemente β periodisch variieren läßt, dann gilt unsere Gleichung für alle Elemente des periodischen Systems. Die früher erwähnten periodischen Schwankungen in dem Verlauf der achten Gruppe erweisen sich als Schwankungen der Gesamtabschirmungszahl γ.

Die Bestimmung der Funktion $n^2\beta_{N,n}$ wird bei der Verlaufsbestimmung der weiteren Niveaus diskutiert und hierbei werden die hier angeführten Ergebnisse näher erklärt.

M. Wolfke (Warschau), Eine neue Deutung der Gesetzmäßigkeiten des radioaktiven Zerfalls.

Das Gesetz des Zerfalls von Atomen einer einheitlichen radioaktiven Substanz kann bekanntlich durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$-\frac{dn}{dt} = \lambda n. \qquad (1)$$

Vom wahrscheinlichkeitstheoretischen Standpunkt aus wird heute allgemein aus dieser Gleichung (1) gefolgert, daß die Zerfallswahrscheinlichkeit für das einzelne Atom im gegebenen Augenblicke von seinem Alter unabhängig und zu jeder Zeit während seiner Existenz konstant

Digitized by Google

ist[1]). Damit wird der Zerfall eines radioaktiven Atoms als eine Zufälligkeit angesehen und oft in letzterer Zeit als typisches Beispiel für die Wirkung des Zufalls im physikalischen Geschehen in die Diskussion über die Kausalität und den Determinismus einbezogen.

Durch folgende Ausführungen will ich beweisen, daß die oben erwähnte Folgerung aus der Gleichung (1) durchaus nicht bindend ist, da man zu dieser Gleichung auch dann gelangen kann, wenn die Rolle des Zufalls nur auf den Entstehungsaugenblick des Atoms beschränkt und sein weiteres Schicksal als Folge eines eindeutig ablaufenden Mechanismus betrachtet wird. Eine solche Deutung liegt vom Standpunkt der klassischen Statistik eigentlich näher, da sich der Kernmechanismus doch nach allen bisherigen Erfahrungen als ein von äußeren Einflüssen abgeschlossenes System erwiesen hat.

Wir nehmen unserem Standpunkt entsprechend an, daß ein jedes Atom eine ihm durch die Anfangsbedingungen im Augenblick seines Entstehens vorausbestimmte Lebensdauer T besitzt. Dem Einfluß des Zufalls auf die Anfangsbedingungen tragen wir dadurch Rechnung, daß wir eine vorläufig unbekannte Verteilungsfunktion $\varphi(T)$ der Lebensdauer der einzelnen Atome einführen. Diese Funktion definieren wir näher in der Weise, daß von

$$\Phi(t_0) \cdot dt_0 \tag{2}$$

im Zeitintervall zwischen t_0 und $t_0 + dt_0$ entstandenen Atomen

$$\Phi(t_0) \cdot dt_0 \cdot \varphi(T) \cdot dT \tag{3}$$

Atome im Zeitintervall zwischen $t_0 + T$ und $t_0 + T + dT$ zerfallen. Die Funktion $\Phi(t_0)$ ist dabei eine ganz willkürliche: sie charakterisiert, sozusagen, das beliebige Gemisch von Atomen einer einheitlichen radioaktiven Substanz, welches wir hier betrachten wollen.

Wir werden nun die Verteilungsfunktion $\varphi(T)$ so bestimmen, daß unabhängig von der Wahl der Funktion $\Phi(t_0)$ die Grundgleichung (1) des radioaktiven Zerfalls stets erfüllt bleibt.

Zu diesem Zweck berechnen wir vor allem die Zahl n der Atome, die in einem gegebenen Augenblick t in der betrachteten Mischung noch vorhanden sind.

Entsprechend unserem Ansatz (2) sind bis zu dem Augenblick t

$$\int_0^{t_0 = t} \Phi(t_0) \cdot dt_0 \tag{4}$$

Atome im ganzen entstanden. Davon sind aber bereits diejenigen Atome in der betrachteten Mischung zerfallen, für welche die Bedingung:

$$T \leqq t - t_0$$

erfüllt ist, so daß die gesamte Zahl der zerfallenen Atome sein wird:

$$\int_0^{t_0 = t} \Phi(t_0) \cdot dt_0 \cdot \int_0^{T = t - t_0} \varphi(T) \cdot dT. \tag{5}$$

Daraus ergibt sich die gesuchte Zahl n, als Differenz der Ausdrücke (4) und (5), woraus nach einfacher Umformung folgt:

$$n = \int_0^{t_0 = t} \Phi(t_0) \cdot dt_0 \left\{ 1 - \int_0^{T = t - t_0} \varphi(T) \cdot dT \right\}. \tag{6}$$

Wir berechnen jetzt die Größe $-\frac{dn}{dt}$, d. h. die zur Zeit t pro Zeiteinheit zerfallende Zahl der Atome. Im Zeitintervall zwischen t und $t + dt$ werden alle diejenigen Atome zerfallen, für die

$$T = t - t_0$$

ist. Nach unserem Ansatz (3) werden also von den $\Phi(t_0) \cdot dt_0$ Atomen

$$\Phi(t_0) \cdot dt_0 \cdot \varphi(t - t_0)$$

pro Zeiteinheit zur Zeit t zerfallen. Die gesamte Zahl der Atome, die zur Zeit t pro Zeiteinheit in unserem Gemisch zerfallen, ist danach gleich:

$$-\frac{dn}{dt} = \int_0^{t_0 = t} \Phi(t_0) \cdot dt_0 \cdot \varphi(t - t_0). \tag{7}$$

Wir setzen die Ausdrücke (6) und (7) in die Gleichung (1) ein und erhalten nach einfacher Umformung folgende Gleichung:

$$\int_0^{t_0 = t} \Phi(t_0) \cdot dt_0 \left\{ \varphi(t - t_0) - \lambda + \lambda \int_0^{T = t - t_0} \varphi(T)\, dt \right\} = 0.$$

Diese Gleichung muß für alle beliebigen Gemische von radioaktiven Atomen gleicher Art, also unabhängig von der Wahl der Funktion $\Phi(t_0)$, erfüllt werden. Demzufolge erhalten wir für die gesuchte Verteilungsfunktion folgende Bedingungsgleichung:

$$\varphi(t - t_0) - \lambda + \lambda \int_0^{T = t - t_0} \varphi(T) \cdot dT = 0. \tag{8}$$

Wir differentieren diese Gleichung nach dem Argument $T = t - t_0$ und erhalten folgende Differentialgleichung:

$$\varphi'(T) + \lambda \cdot \varphi(T) = 0. \tag{9}$$

1) Vgl. z. B.: W. Bothe, Handb. d. Phys. Bd. XXII.

Digitized by Google

Die Integration der Gleichung (9) mit Berücksichtigung der Gleichung (8) ergibt für die gesuchte Verteilungsfunktion folgenden Ausdruck:

$$\varphi(T) = \lambda \cdot e^{-\lambda T}. \qquad (10)$$

Formell ist unsere Verteilungsfunktion (10) mit einem bekannten Ausdruck identisch, der die Wahrscheinlichkeit für das einzelne Atom angibt, daß es von nun an, unabhängig von seiner Vorgeschichte, unmittelbar nach Ablauf der Zeit T zerfällt[1]). Hier dagegen bedeutet diese Funktion (10) die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein neuentstandenes Atom unmittelbar nach Ablauf der Zeit T, gerechnet von seinem Entstehungsaugenblick an, zerfällt. Noch klarer tritt der Unterschied zwischen der heute üblichen Anschauung und der neuen Deutung hervor, wenn man die Zerfallswahrscheinlichkeit eines einzelnen Atoms in einem beliebigen Augenblicke seiner Existenz betrachtet. Wie oben bereits gesagt wurde, wird heute allgemein angenommen, daß die Zerfallswahrscheinlichkeit des einzelnen Atoms, unabhängig von seinem Alter, zu jeder Zeit die gleiche ist; bei unserer Deutung dagegen ist die Zerfallswahrscheinlichkeit des einzelnen Atoms von seinem Entstehungsaugenblicke bis zum Ablauf der, ihm durch die Anfangsbedingungen vorbestimmten Zeit T, gleich Null, und nimmt unmittelbar danach den Wert Eins an, d. h. alsdann zerfällt das Atom.

Im Anschluß an die obigen Betrachtungen möchte ich noch folgendes bemerken.

Bis jetzt wurde es vergeblich versucht, auf die bereits fertigen Atome einer radioaktiven Substanz einzuwirken, um den radioaktiven Zerfall zu beeinflussen. Von dem hier entwickelten Standpunkt aus wäre es aussichtsreicher, die Lebensdauer der radioaktiven Atome dadurch zu beeinflussen, daß man schon auf die Anfangsbedingungen im Augenblick ihres Entstehens durch äußere Mittel einzuwirken versucht.

1) Vgl. z. B.: L. v. Bortkiewicz, Die radioaktive Strahlung als Gegenstand wahrscheinlichkeitstheoretischer Untersuchungen. Berlin, 1913, S. 1—2.

W. Hanle (Jena), Die Lichtausbeute bei Elektronenstoßanregung. (Nach gemeinsamen Untersuchungen mit W. Schaffernicht [Halle]).

Einführung.

Die Lichtausbeute bei einer Entladung hängt von den verschiedensten Bedingungen ab. Daher ist es im allgemeinen unmöglich, etwa in einem Geißlerrohr anzugeben, mit welcher Intensität die Linien des Füllgases auftreten. Um hier Aussagen machen zu können, muß erst untersucht werden, wie die einzelnen Faktoren die Ausbeute beeinflussen. Hierzu ist es nötig, die Versuchsbedingungen möglichst einfach und übersichtlich zu wählen. Dies ist der Fall, wenn folgende Elektronenstoßanordnung benutzt wird. Die Elektronen werden entweder glühelektrisch oder lichtelektrisch erzeugt und auf ein bestimmtes einheitliches Potential beschleunigt, stoßen in einem feldfreien Raum mit Atomen zusammen und regen diese zur Lichtemission an. Doch auch unter solchen Bedingungen können noch mehrere Faktoren die Lichtausbeute beeinflussen, zunächst die Geschwindigkeit, dann die Stromdichte und hauptsächlich der Druck des zu untersuchenden Gases. Bei größerer Stromdichte, wie man sie aus Intensitätsgründen bei anderen Untersuchungen nimmt, treten Raumladungserscheinungen auf, welche die den Elektronen gegebene Geschwindigkeit verändern. Zu große Gasdichte gibt zu gegenseitigen Störungen Anlaß. Um diese beiden die Intensität beeinflussenden Faktoren zu vermeiden, wurde bei den Versuchen, über die im folgenden berichtet werden soll, immer eine sehr geringe Stromdichte und ein sehr kleiner Gasdruck benutzt. Die Intensität der Linien wurde entweder photographisch gemessen, wozu Belichtungszeiten von mehreren Minuten bis zu mehreren Stunden nötig waren, je nach der Art des Gases und der spektralen Lage der Linien. Oder wurden diskret gelegene Linien durch Spektralfilter ausgesondert und ihre Intensität photoelektrisch gemessen.

Unter diesen sauberen Versuchsbedingungen hängt die Intensität nur noch von der Elektronengeschwindigkeit ab. Man kann dann zwei wichtige Fragen untersuchen. Erstens: Wie groß ist die Ausbeute an Licht einer bestimmten Linie bei einer bestimmten Elektronengeschwindigkeit, d. h. wie groß ist die absolute Ausbeute? Zweitens: Wie ändert sich die Ausbeute mit der Geschwindigkeit oder mit anderen Worten, wie beschaffen ist die relative Ausbeute, die optische Anregungsfunktion?

Absolute Ausbeute.

Hier liegt nur eine einzige Messung vor, und zwar von Bricout an der Quecksilberresonanz-

Digitized by Google

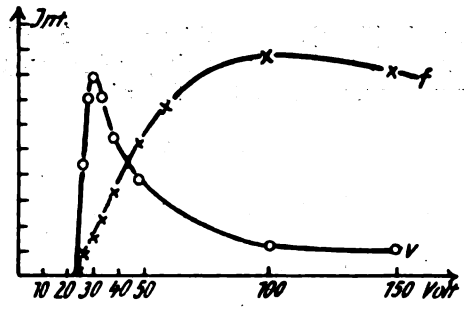


Fig. 1.

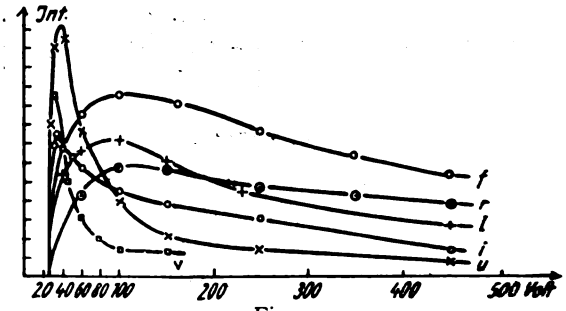


Fig. 2.

f 5016 $2S$—$3P$ *r* 3964 $2S$—$4P$ *l* 4388 $2P$—$5D$ *i* 4471 $2p$—$4d$ *u* 3888 $2s$—$3p$ *v* 4121 $2p$—$5s$.

linie 2537. Leider ist gerade die Messung der Ausbeute einer Resonanzlinie sehr schwierig, da die starke Absorption dieser Linie im Quecksilberdampf selbst zu berücksichtigen ist. Wir haben daher begonnen, die absolute Ausbeute einiger anderer Quecksilberlinien zu messen. Die Versuchsmethode ist im Prinzip sehr einfach. Allerdings ist eine direkte Bestimmung der Ausbeute etwa der grünen Quecksilberlinie eines Elektronenstoßrohes mit einer Thermosäule nicht möglich, da die Intensität um einen Faktor 1000 bis 10 000 zu klein ist. Man mißt daher zunächst die Intensität des vom Elektronenstoßrohr ausgesandten Lichtes unter Zwischenschaltung eines Grünfilters mit einer Alkaliphotozelle. Dann wird diese Photozelle mit einer Quecksilberlampe geeicht, welche nach längerem Einbrennen konstante Lichtemission gibt. Dieselbe Strahlung der Quecksilberlampe wird mit einer Thermosäule gemessen und letztere mit der Hefnerkerze geeicht. Es ergab sich z. B., daß auf 1000 gaskinetisch berechnete Stöße zwischen Elektronen von 60 Volt und Quecksilberatomen $3\,h\nu$ der grünen Linie 5461 emittiert werden, oder mit anderen Worten, es sind im Mittel etwa 300 Stöße nötig, damit einmal ein Lichtquant der Wellenlänge 5461 emittiert wird. Leider sind die Fehlerquellen bei dieser Messung so groß, daß zunächst die Ausbeute nur verhältnismäßig roh bestimmt werden konnte. Wenn die absolute Ausbeute für eine Spannung bekannt ist, und dazu die Änderung der Ausbeute mit der Spannung, also die Anregungsfunktion bestimmt wird, kann aus der Kombination beider Messungen die absolute Ausbeute bei einer beliebigen Spannung berechnet werden.

Anregungsfunktion.

Auch hier liegen noch nicht sehr viele quantitativ verwertbare Untersuchungen vor. Aus Messungen von Lichtintensitäten, die Crozier bei Quecksilber, und Hughes und Lowe bei Helium ausgeführt haben, kann auf die Anregungsfunktionen einiger Quecksilber- und Heliumlinien in einem beschränkten Geschwindigkeitsbereich geschlossen werden. Ferner haben Seeliger und Mitarbeiter schon vor längerer Zeit sehr viele Untersuchungen in dieser Hinsicht unternommen, doch sind ihre Angaben jedenfalls quantitativ unsicher. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, eine möglichst große Zahl von Linien verschiedener Elemente in einem weiteren Geschwindigkeitsbereich auf ihre Anregungsfunktion hin zu untersuchen und haben dies an einigen hundert Linien bei Quecksilber, Helium und Neon im Bereich von der Anregungsspannung der betreffenden Linien bis zu 500 Volt ausgeführt. Die Lichtintensität wurde photographisch oder photoelektrisch gemessen, der Elektronenstrom konstant gehalten. Die Lichtintensität in Abhängigkeit von der Spannung gibt dann direkt die Anregungsfunktion.

Zunächst wurde festgestellt, daß die Anregungsfunktionen aller beobachteter Linien ein Maximum besitzen (über Fälle, in denen zwei Maxima auftreten, wird Herr Schaffernicht in seiner demnächst erscheinenden Dissertation berichten), und daß die einzelnen Linien sich charakteristisch durch die Lage, Höhe und Steilheit dieses Maximums unterscheiden. Wir greifen einige Beispiele heraus. Zunächst ist in Fig. 1 die Anregungsfunktion einer Singulettlinie von Helium mit derjenigen einer Tripletlinie verglichen. In Fig. 2 sind die Anregungsfunktionen von 6 Linien verschiedener Termkombinationen in einem größeren Voltbereich dargestellt. Die Tripletlinien haben ein steiles Maximum, die Singulettlinien ein flaches. Am steilsten ist das Maximum der Linie $2p$—$4s$ bei 30 Volt, am flachsten das der Linie $2S$—$3P$ bei 100 Volt.

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei Quecksilber (s. Fig. 3). Auch hier steiles Maximum der Tripletlinie 4358 und flaches Maximum der von einem Singuletterm ausgehenden Interkombinationslinie 4077. Außerdem ist die Anregungsfunktion einer Funkenlinie des Quecksilber eingezeichnet. Die Anregungsspannung und auch das Maximum der Anregungsfunktion

Digitized by Google

liegen gegenüber den Werten bei den Bogenlinien stark verschoben. Während so Linien verschiedenen Typs auch verschiedene Anregungsfunktionen besitzen, zeigen Linien gleichen Typs gleiche oder ähnliche Anregungsfunktionen. Und zwar haben Linien, die von einem Term aus-

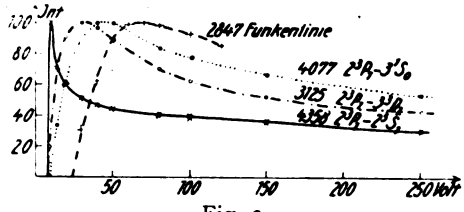


Fig. 3.

gehen, identische Anregungsfunktionen, während nach den bisher vorliegenden Beobachtungen Linien, welche einer Serie angehören, Anregungsfunktionen besitzen, deren Maximum um einen Betrag in der Voltskala verschoben ist, welcher der Differenz ihrer Anregungsspannungen entspricht, wie aus Fig. 4 zu ersehen ist.

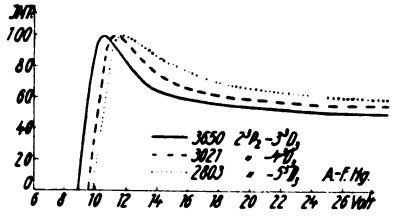


Fig. 4.

Bei all diesen Kurven sind die Ordinaten nicht vergleichbar, da die Intensitätsverteilung der Linien im Spektrum noch nicht bekannt ist. Für einige Linien wurde sie von uns bestimmt, z. B. für das Triplet 3663, 3655, und 3650, drei Linien, die von verschiedenen Anfangszuständen ausgehen und auf den gleichen Endzustand führen. In Fig. 5 sind die Anregungsfunktionen

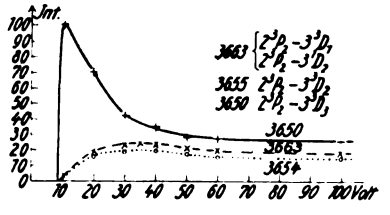


Fig. 5.

dieser Linien dargestellt. Hier sind also die Ordinaten vergleichbar, und man sieht, daß das Intensitätsverhältnis dieser Linien bei 50 Volt etwa 100:50:60 ist, und bei 10 Volt etwa 100:2:1, also ungeheuer von der Geschwindigkeit der Elektronen abhängt. Gerade dieses Beispiel ist interessant, da in der Literatur die Angabe zu finden ist, daß das Intensitätsverhältnis dieser Linien unabhängig von der Spannung ist. Man sieht also, wie vorsichtig man oft Angaben über Intensitäten zu behandeln hat.

In Fig. 6 sind dann noch die Anregungsfunktionen zweier sehr benachbarter Linien des

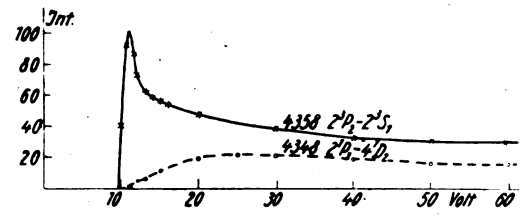


Fig. 6.

Quecksilberspektrums dargestellt, ebenfalls im richtigen Intensitätsverhältnis, um zu zeigen, wie stark auch hier der Intensitätsunterschied ist, wenn man von hohen Geschwindigkeiten zu niederen übergeht.

Ganz ähnlich verhalten sich die Linien des roten und gelben Neonspektrums. In Fig. 7 sind die Anregungsfunktionen dreier Linien dar-

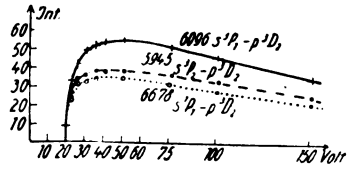


Fig. 7.

gestellt, die von einem Zustand ausgehen. In Fig. 8 ist die Anregungsfunktion einer Tripletlinie mit der einer Singulettlinie verglichen. Auch hier gilt die Regel: steiles Maximum für die Tripletlinie, flaches Maximum für die Singulett-

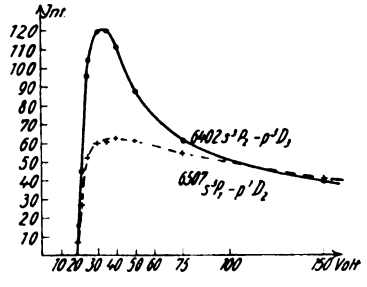


Fig. 8.

linie. In beiden Figuren sind die Ordinaten für die verschiedenen Linien nicht vergleichbar.

Man kann natürlich aus dem Verlauf der Anregungsfunktionen allerhand Schlüsse auch für kompliziertere Ladungserscheinungen ziehen. Z. B. werden bei Bogenentladungen von hohem Druck, bei denen die Elektronen nur geringe Ge-

Digitized by Google

schwindigkeiten haben, die Singulettlinien nur wenig angeregt. Das Spektrum wird sehr stark die Tripletlinien zeigen, deren Anregungsmaximum bei niederen Voltgeschwindigkeiten liegt. Bei Niederdruckentladungen hingegen können die Elektronen auch größere Geschwindigkeiten erlangen und das Singulettspektrum anregen. Solche Beobachtungen sind ja schon seit längerer Zeit bekannt. Uns interessiert hier zunächst mehr der quantitative Verlauf der Anregungsfunktionen und ihre prinzipielle Bedeutung für die Kenntnis der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Atomen. Interessant ist es auch, einen Vergleich der Anregungsfunktionen entsprechend der Linien verschiedener Elemente zu ziehen (Fig. 9 und 10).

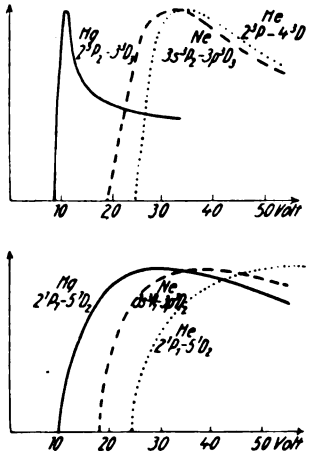


Fig. 9 und 10.

Die Anregungsfunktion kann bei Beachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln recht genau gemessen werden. Z. B. wurde einmal die Anregungsfunktion der grünen Quecksilberlinie 5461 photographisch und ein zweites Mal mit einem ganz anderen Elektronenstoßrohr photoelektrisch gemessen. Die Kurven stimmten sehr gut überein. Für das Verhältnis der Intensitäten im Maximum und bei 60 Volt wurde mit der Photozelle 3,24 gefunden, mit der photographischen Methode, welche ungenau ist, 3,3.

Kombiniert man das Ergebnis für die absolute Ausbeute bei 50 Volt, und die Anregungsfunktion der grünen Linie, so erhält man die absolute Ausbeute für jede Spannung. In Fig. 11 sind als Ordinaten direkt die absoluten Ausbeuten aufgetragen.

Absolute Ausbeute von Heliumlinien: Wir können unsere Beobachtung der absoluten Ausbeute an Licht der grünen Quecksilberlinie bei einer bestimmten Spannung mit der Untersuchung der Intensitätsverteilung im Spektrum bei der gleichen Spannung und der Messung der Anregungsfunktionen dieser Linien kombinieren. Auf diese Weise wurde die absolute Ausbeute mehrerer anderer Quecksilberlinien bestimmt. Man kann ferner Elektronenstoßversuche in einem Gemisch von Quecksilberdampf und Helium oder Neon machen, die Intensität der Quecksilberlinien mit der der Heliumlinien vergleichen,

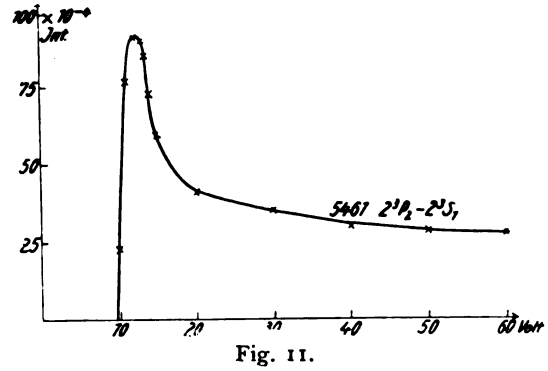


Fig. 11.

auf gleiche Stoßzahl umrechnen und aus der bekannten absoluten Ausbeute der Quecksilberlinien nun auch die absolute Ausbeute an Helium- oder Neonlinien berechnen. Auf diese Weise wurde die absolute Ausbeute an Licht der grünen Heliumlinien 5016 bei 50 Volt zu 8 $h\nu$ auf 10 000 Stöße bestimmt.

Ausblick.

Die hier vorgetragenen Beobachtungen wurden wie eingangs erwähnt bei kleinsten Stromdichten und niederem Dampfdruck, bzw. Gasdruck, gemacht. Die bei größeren Drucken auftretenden Änderungen in der Intensitätsverteilung infolge gegenseitiger Störung der Atome spielen natürlich insbesondere bei Bogenentladungen eine wesentliche Rolle. An die Messung der Anregungsfunktionen muß sich daher eine weitere Untersuchung der Änderung der Intensitäten der Linien mit dem Druck anschließen, wobei jetzt die Elektronengeschwindigkeit konstant zu halten ist. Wenn dann außer der Anregungsfunktion auch noch die Druckfunktion der Linien gemessen ist, werden wir vielleicht in der Lage sein, wesentliche Aussagen über die bei komplizierteren Entladungserscheinungen zu erwartenden Intensitäten der Spektrallinien machen zu können.

Der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft und der Helmholtzgesellschaft haben wir für die Unterstützung dieser Arbeit bestens zu danken.

Diskussion.

Herr Seeliger (Greifswald): Die Untersuchungen des Herrn Vortragenden stellen ohne Zweifel hinsichtlich der Meßmethode und der

Digitized by Google

erzielten Ergebnisse einen wesentlichen Fortschritt dar; sie haben die richtige Zuordnung der wahren Werte der Elektronenenergien geliefert und haben vor allem zum erstenmal zur Bestimmung der absoluten Beträge von Anregungsfunktionen geführt. Ich möchte aber bemerken, daß unsere älteren und mehr orientierenden Versuche doch bereits eine Menge Material über die charakteristischen Formen der Anregungsfunktionen der einzelnen Serienlinien enthalten, daß wir uns auch schon bemüht haben, überhaupt eine exakte Definition der Anregungsfunktion zu geben und vor allem — was dem Herrn Vortragenden ganz entgangen zu sein scheint — daß wir durchaus nicht nur aus Beobachtungen an der Glimmentladung auf die Anregungsfunktionen geschlossen haben, sondern daß auch wir bereits versucht haben, mit Hilfe definierter Elektronenstrahlen die Anregungsfunktionen zu bestimmen. Es würde mich auch interessieren, ob der Herr Vortragende vergleichende Untersuchungen insbesondere an den Gasen (z. B. Quecksilber und Helium) angestellt hat, für die wir seinerzeit das merkwürdige gegensätzliche Verhalten hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen Seriengliednummer und optimaler Anregungsgeschwindigkeit gefunden hatten.

Hanle: Wir haben bei Quecksilber und Helium bis jetzt kein verschiedenes Verhalten in dieser Hinsicht konstatieren können.

Johannes Picht (Neubabelsberg b. Potsdam), Die Energieströmung bei der Totalreflexion.

Bei der üblichen auf Grund der elektromagnetischen Lichttheorie durchgeführten Behandlung der Totalreflexion wird stets als einfallende Welle eine allseitig unbegrenzte ebene Welle vorausgesetzt. Dementsprechend wird auch die Trennungsebene zwischen beiden Medien als unbegrenzt angenommen. Das Ergebnis, zu dem jene Behandlung führt, ist bekanntlich folgendes: An jeder Stelle der Trennungsebene tritt in schnellem Wechsel Energie vom ersten ins zweite Medium und umgekehrt über, und zwar derart, daß der zeitliche Mittelwert der zur Trennungsebene senkrechten Komponente des Poyntingschen Vektors verschwindet. Der Poyntingsche Vektor gibt die Energieströmung an. Das Verschwinden des zeitlichen Mittelwertes seiner Normalkomponente besagt daher, daß im zeitlichen Mittel keine Energie vom ersten ins zweite Medium übertritt. Bildet man nun aber für das zweite Medium den zeitlichen Mittelwert der zur Trennungsebene parallelen Komponente des Poyntingschen Vektors, so ergibt sich für diese ein von Null verschiedener Wert von konstanter Größe. Es fließt also im zweiten Medium parallel zur Trennungsebene dauernd ein Energiestrom von bestimmter Richtung und bestimmtem endlichen Betrage, obwohl — wie bereits gesagt — im zeitlichen Mittel kein Energieübertritt vom ersten ins zweite Medium statthat. Woher dieser im zweiten Medium vorhandene Energiestrom kommt, läßt sich aus der bisherigen Theorie nicht erkennen. Daß er aber tatsächlich vorhanden ist, ist durch zahlreiche Experimente gesichert. Man hat nun vermutet und auch teilweise theoretisch zu zeigen versucht, daß an denjenigen Stellen Energie vom ersten ins zweite Medium übertritt, an denen die Randstrahlen des einfallenden Bündels die Trennungsebene treffen. Da die Theorie ein unbegrenztes Bündel voraussetzte, konnte sie von jenen am Rande des Bündels stattfindenden Erscheinungen natürlich keine Rechenschaft geben. Wir wissen ja ohnedies, daß am Rande eines Strahlenbündels Beugungserscheinungen auftreten.

Gegen die erwähnte Erklärung, die z. B. von Voigt u. a. vertreten wurde, ist u. a. von Raman Widerspruch erhoben worden. Tatsächlich ist die Frage bisher wohl nicht einwandfrei entschieden. Ich habe nun versucht, diese Frage von neuem theoretisch zu behandeln, und zwar unter Benutzung von Formeln, die ich früher entwickelt habe, und die sich auf Strahlenbündel von vorgegebener endlicher Öffnung beziehen. Das Ergebnis jener früheren Arbeiten war folgendes: Jedes beliebige stigmatische oder astigmatische Strahlenbündel endlicher Öffnung läßt sich darstellen durch einen Integralausdruck

$$u_P = \frac{ik}{2\pi}\iint e^{i[\nu t - k\{(x_P-\xi)\alpha+(y_P-\eta)\beta+(z_P-\zeta)\gamma\}]}\,\psi(\beta,\gamma)\frac{d\beta\,d\gamma}{\alpha}$$

$$\left.\begin{aligned}\xi &= \xi(\beta,\gamma)\\ \eta &= \eta(\beta,\gamma)\\ \zeta &= \zeta(\beta,\gamma)\end{aligned}\right\}\ \text{Parameterdarstellung einer der Wellenflächen.}$$

α, β, γ = Richtungskosinus; $\alpha = \sqrt{1-\beta^2-\gamma^2}$.

Digitized by Google

in dem der Integrand für sich eine ebene Welle darstellt[1]). Die Integration ist über jene ebenen Wellen verschiedener Amplitude, Phase und Fortpflanzungsrichtung über die ganze Öffnung des vorgegebenen Strahlenbündels zu erstrecken. Der angegebene Ausdruck genügt streng der Wellengleichung und stellt die Lichterscheinungen unter Berücksichtigung der durch die endliche Öffnung bedingten Beugungserscheinungen exakt dar.

In einer späteren Arbeit[2]) zeigte ich, daß man — ausgehend von dieser Formel — Spiegelung und Brechung eines beliebigen Strahlenbündels endlicher Öffnung an der ebenen Trennungsfläche zweier Medien streng unter Berücksichtigung jener endlichen Öffnung behandeln kann. Die seinerzeit erhaltenen Formeln werden nun auf das Problem der Totalreflexion angewandt. Hierbei haben wir zur mathematischen Vereinfachung als einfallende Welle eine Kreiszylinderwelle endlicher Öffnung angenommen, die so ausgeblendet war, daß für alle geometrisch-optischen Lichtstrahlen der Einfallswinkel größer als der Grenzwinkel der Totalreflexion war. Wir wollen hier auf nähere Einzelheiten nicht eingehen, sondern gleich das Ergebnis der Untersuchung mitteilen.

In Fig. 1 sei E die Trennungsebene zwischen den beiden Medien, L der Schnitt der leuchtenden

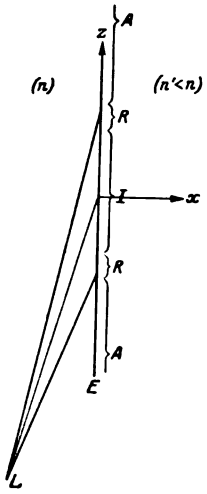


Fig. 1.

Linie mit der Zeichenebene. Es läßt sich dann die Trennungsebene in fünf Gebiete einteilen, in denen die Energieströmung ein wesentlich verschiedenes Verhalten zeigt. In der Umgebung der Treffpunkte der Randstrahlen können wir je ein Gebiet R abgrenzen, ferner zwischen diesen Gebieten ein Innengebiet I und endlich zwei Außengebiete A. Das Verhalten des Poyntingschen Vektors längst der Trennungsebene ist symmetrisch in bezug auf den Treffpunkt des Hauptstrahles. Im Gegensatz zu dem bisherigen Ergebnis zeigt sich, daß auch der zeitliche Mittelwert der Normalkomponente des Poyntingschen Vektors an den einzelnen Punkten der Trennungsebene einen von Null verschiedenen Wert besitzt, und zwar derart, daß er an einzelnen Stellen positiv, an anderen negativ ist.

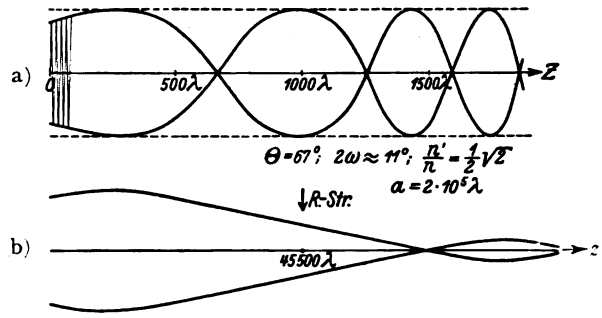


Fig. 2.

Die Energie tritt also — zeitlich gemittelt — an gewissen Stellen der Trennungsebene vom ersten ins zweite Medium über, um an anderen wieder ins erste Medium zurückzufluten. Und zwar zeigt sich, daß alle Energie, die vom ersten ins zweite Medium übertritt, restlos wieder an anderen Stellen ins erste Medium zurückfließt. Es ist also dadurch die Energieströmung im zweiten Medium, die nunmehr natürlich nicht mehr zur Trennungsebene parallel ist, erklärt. Im einzelnen läßt sich über das Verhalten der Normalkomponenten noch folgendes aussagen:

Im Gebiet I schwankt die Energie in kleinen von Öffnung und Richtung des einfallenden Strahlenbündels sowie von der Entfernung der Lichtquelle abhängenden Abständen zwischen beiden Medien hin und her. Ist z. B. der Einfallswinkel des Hauptstrahles 67^0, die Öffnung etwa 11^0, das Verhältnis des Brechungsindizes 0,707 $\left(= \frac{1}{2}\sqrt{2}\right)$ und der Abstand des leuchtenden Punktes $2 \cdot 10^5\,\lambda$, wo λ die Wellenlänge des Lichtes, bezogen auf das zweite Medium, bedeutet, so zeigt sich, daß jenes Hin- und Herschwanken der Energie in Abständen von 20 Wellenlängen vor sich geht. Die Maximalbeträge der Schwankungen aber unterliegen selbst noch einem An- und Abschwellen, wie dies die Figur 2a andeutet, in der die ausgezogenen Linien jene Maximalbeträge als Funktion der Entfernung z vom Hauptstrahltreffpunkt angeben. Die zwischen jenen Maximalbeträgen schwankende bald positive, bald negative Ener-

1) Ann. d. Phys. (4) **77**, 685, 1925.
2) Zeitschr. f. Phys. **39**, 933, 1926.

Digitized by Google

giesströmung ist in der Nähe von $z = 0$ angedeutet. Das Ganze erweckt den Eindruck einer Schwebungserscheinung. Je mehr man sich dem Gebiete R nähert, um so kleiner wird die Länge einer Schwebung. Während sie in dem genannten Beispiel in der Mitte etwa 1200 Wellenlängen beträgt, ist sie in der Nähe der Randgebiete nur noch von der Größenordnung der Schwankungslänge, umfaßt also etwa 20 Wellenlängen. Zu erwähnen ist noch, daß im Gebiet I die Schwebungsmaxima alle vom gleichen Betrage sind.

Das Verhalten des zeitlichen Mittelwertes der Normalkomponenten der Energiesströmung in den Gebieten R gibt Fig. 2b. Sie zeigt nur die Maximalbeträge der Schwebungen, die in I konstant waren, hier aber selbst wieder Schwankungen unterliegen. Im Treffpunkt der Randstrahlen ist die Austauschenergie auf etwa die Hälfte ihres in I geltenden Betrages herabgegangen. Nach den Gebieten A hin und besonders in diesen, d. h. also im geometrisch-optischen Schattengebiet, fällt sie allmählich auf Null ab. Ein ganz ähnliches Verhalten ergibt sich auch für den zeitlichen Mittelwert der Parallelkomponente der Energiesströmung, doch wollen wir hierauf im Augenblick nicht näher eingehen. Wir erwähnen nur, daß der Betrag jener Parallelkomponente nicht um den Wert Null schwankt, sondern um einen von Null verschiedenen positiven Wert, der übrigens von wesentlich anderer Größenordnung ist als die Größenordnung der Normalkomponente.

Da das Verhältnis der Energiekomponenten die Richtung der Energiesströmung, die Wurzel aus der Quadratsumme dagegen ihre Größe

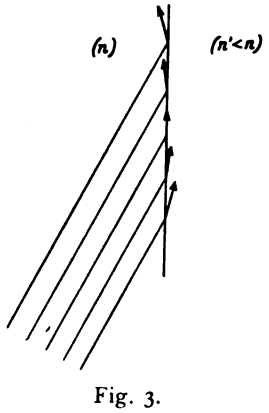


Fig. 3.

angibt, so ergibt sich, daß der Gesamtbetrag der vom ersten ins zweite Medium und zurückflutenden Energie die Größenordnung der Einfallsenergie hat, daß aber die Richtung der Energiesströmung mit der Trennungsebene nur einen sehr, sehr kleinen Winkel bildet.

Geht man von der einfallenden Zylinderwelle zur ebenen Welle über, so zeigt sich auch hier, daß die Randgebiete nicht allein für den Energieübertritt verantwortlich zu machen sind, sondern daß an allen Stellen der Trennungsebene mit Ausnahme der unmittelbaren Nachbarschaft der Mitte ein Energieübertritt vom ersten ins zweite Medium bzw. vom zweiten ins erste statthat. Fig. 3 versucht dies anzudeuten. Die Pfeile an den einzelnen Stellen sollen die Energiesströmung nach Größe und Richtung angeben. Man sieht, daß der Betrag des Stömungsvektors nach beiden Rändern hin zunimmt, und daß auf der einen Seite die Energie vom ersten ins zweite Medium, auf der anderen vom zweiten ins erste Medium übertritt. Auch hier handelt es sich natürlich stets um den zeitlichen Mittelwert der Energiesströmung. Allerdings ist die Figur nur schematisch. Größenänderung und Richtungsänderung der Energiesströmung sind der Deutlichkeit wegen ganz wesentlich übertrieben gezeichnet. Tatsächlich ist die Richtung der Energiesströmung nur sehr wenig gegen die Trennungsebene geneigt.

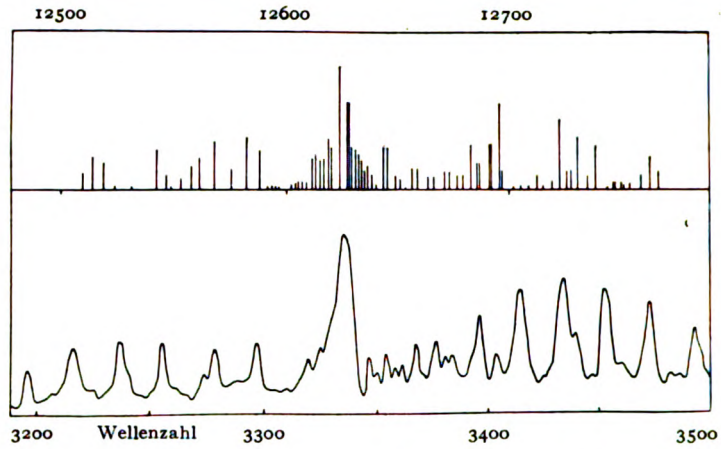
Wegen aller weiteren Einzelheiten sei auf die demnächst in den Annalen der Physik erscheinende ausführliche Arbeit[1]) verwiesen. Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. von Laue für wertvolle Anregungen herzlichst danken.

1) Ann. d. Phys. (5), **8**, 433, 1929.

R. Mecke (Bonn), Über die Absorptionsspektren des Wasserdampfes und des Ammoniaks.

Es soll hier kurz über die ersten Resultate einer längeren Untersuchungsreihe berichtet werden, die unternommen worden ist, Rotationsschwingungsspektren mehratomiger Moleküle im photographisch zugänglichen Gebiet unterhalb 10 000 A. E. mit größter Dispersion aufzunehmen und zu analysieren. Rotationsschwingungsspektren sind bekanntlich Spektren, bei denen das Molekül nur Schwingungen und Rotationen um seinen Schwerpunkt ausführt, bei denen aber die Elektronenanordnung unverändert bleibt. Neben den reinen Rotationsspektren bilden daher diese Spektren die einfachsten Bandenspektren, die wir kennen, und ihr Aufbau, vor allem der der bisher wenig untersuchten mehratomigen Moleküle, bietet daher besonders theoretisches und chemisches Interesse. Leider liegen aber diese Rotationsschwingungsspektren fast ausschließlich in dem schwer zugänglichen ultraroten Spektralgebiet, d. h. in einem Gebiet, das bisher nur mit Hilfe thermischer Meßinstrumente

Digitized by Google



zugänglich war, die gegenüber der photographischen Platte doch als recht unvollkommen anzusprechen sind und die besonders nicht die für Bandenspektren durchaus notwendige Dispersion großer Gitter zuließen. Glücklicherweise reichen aber, wie ich jetzt habe nachweisen können, die Ausläufer dieser Spektren mit immerhin ausreichender Stärke in das Gebiet unterhalb von 1 μ herein und dieses Gebiet ist jetzt durch das Auffinden neuer Sensibilisatoren (Neocyanin, Rubrocyanin usw.) der photographischen Platte mit erträglicher Expositionszeit zugänglich geworden. Der Verwendung größter Gitter für die Untersuchung der Rotationsschwingungsspektren mehratomiger Moleküle steht also nichts mehr im Wege. Ich habe zunächst, größtenteils zusammen mit Herrn Badger, eine Reihe einfacher Gase, wie Kohlensäure, Ammoniak und Wasserdampf in dem Spektralbereich $\lambda\lambda$ 10 000—6000 auf ihre Absorption hin untersucht. Auf die experimentelle Anordnung sei hier nicht eingegangen, da sie wenig neues bietet (6,4 m Konkavgitter, Dispersion 2,6 A. E./mm., Absorptionsrohr von 1,5 m Länge, Wolframpunktlampe als Lichtquelle, Platten mit Neocyanin sensibilisiert). Zu den verwendeten Gasen selbst ist folgendes zu bemerken: Kohlensäure soll nach neueren Untersuchungen eine gestreckte, stabförmige Gestalt besitzen, es müßte also wie ein zweiatomiges Molekül zwei gleiche Trägheitsmomente besitzen, das dritte sollte sehr klein sein. Ammoniak hingegen stellt ein achsensymmetrisches Pyramidenmodell dar mit ebenfalls zwei gleichen Trägheitsmomenten, der Betrag, um den das dritte Trägheitsmoment J_3 kleiner als die Summe der beiden anderen (J_1+J_2) ist, ist dabei ein Maß für die Höhe dieser Pyramide. Schließlich ist das Wassermolekül ein sehr einfaches unsymmetrisches Molekül in Gestalt eines gleichschenkligen Dreiecks mit drei verschiedenen Trägheitsmomenten, für die aber die Nebenbedingung $J_3 = J_1 + J_2$ gilt. Feinstrukturanalysen der Banden, d. h. Trägheitsmomentbestimmungen, würden also die Gestalt dieser einfachen Moleküle festlegen.

Tabelle I.

Kohlensäure $O=C=O$	Ammoniak N / $H\,H\,H$	Wasser O / $H\quad H$
—	λ 8800 $3\nu_1+\nu_2$	λ 9400 $3\nu_1$
—	λ 7920 $4\nu_1$	λ 9050 $3\nu_2$
—	λ 6470 $5\nu_1$	λ 8230 $3\nu_1+\nu_3$
—	—	λ 7220 $4\nu_1$
—	—	λ 6960 $4\nu_2$
—	—	λ 6530 $4\nu_1+\nu_3$
Stab Symmetrisch $J_1=J_2+J_3$ $J_3=0$	Pyramide Symmetrisch $J_1=J_2+J_3$ $J_3<J_1+J_2$	Dreieck Unsymmetrisch $J_1+J_2+J_3$ $J_3=J_1+J_2$

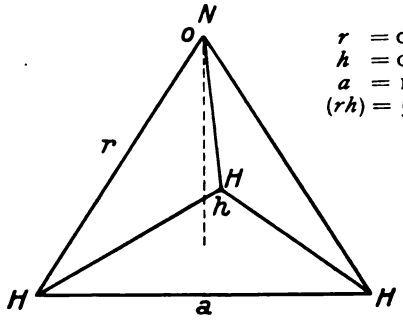
Bei der Kohlensäure wurde nun unterhalb von 1 μ leider keine Absorption festgestellt, so daß hier die Frage nach der Gestalt des Kohlensäuremoleküls nicht gelöst werden konnte. Aber gerade das Fehlen einer nennenswerten Absorption in dieser Gegend spricht m. E. sehr für die gestreckte Gestalt des Moleküls, auf jeden Fall aber dürfte die Bande bei 2,72 μ nicht als stark aktive Eigenschwingung in Betracht kommen, da sonst ihre zweite Oberschwingung ($n=3$) bei λ 9100 sicherlich noch nachweisbar gewesen wäre (s. den entsprechenden Fall bei H_2O und NH_3). Die aktiven Eigenschwingungen der Kohlensäure sind also zu langwellig um im nahen Ultrarot noch nennenswerte Absorption zu liefern (4,25 μ und 14,7 μ). Bessere Erfolge wurden bei den beiden anderen Gasen erzielt: Ammoniak zeigte drei Absorptionsbanden, von denen die bei λ 7920 bei weiten die intensivste war. Beim Wasserdampf wurden im ganzen 6 Banden photographiert, von denen besonders die vier ersten gut ausgebildet waren. Wie wir aber von den tellurischen

Digitized by Google

Linien des Sonnenspektrums her wissen (s. u.), ist damit die Absorption des Wasserdampfes unterhalb von λ 10000 noch keineswegs erschöpft, sondern reicht noch weiter bis etwa λ 5800 hinab. Trotzdem möchte ich auch die Wasserdampfbanden genau wie die Ammoniakbanden größtenteils als neu bezeichnen, da im Sonnenspektrum ihre Lage und Abgrenzung infolge der vielen anderen dort noch vorhandenen Linien bisher nicht erkannt worden ist. Eine eingehende Strukturanalyse dieser Banden ist im Gange.

Über die Bandenanalyse des Ammoniakabsorptionsspektrums wird gleichzeitig an anderer Stelle ausführlich berichtet[1]). Hier seien deshalb nur die Hauptresultate kurz zusammengefaßt (Tab. II), besonders sei auf die Fig. I hingewiesen, die die von uns ausgemessene Bande

Tabelle II.



$r = 0{,}977 \cdot 10^{-8}$ cm
$h = 0{,}517 \cdot 10^{-8}$ cm
$a = 1{,}43 \cdot 10^{-8}$ cm
$(rh) = 58^0$

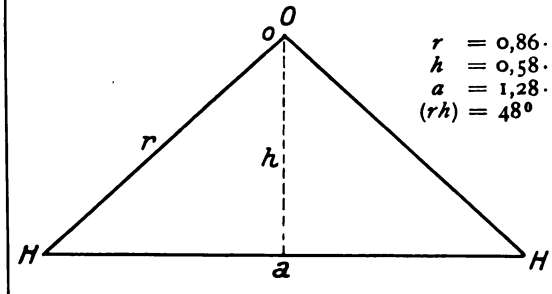
NH_3	$\nu_1 = 3396 - 60n$	$\nu_2 = 1630$	$\nu_3 = 966$
PH_3	$\nu_1 = 2371 - 47n$	$\nu_2 = 1125$	$\nu_3 = 993$
AsH_3	$\nu_1 = 2162 - 40n$	$\nu_2 = 906$	$\nu_3 = 1005$

bei λ 7920 im Vergleich zu einer Bande (3 μ) gleicher Struktur nach einer Ausmessung von Barker[2]) mit Hilfe von Echelettgittern bringt. Die Bande bei λ 7920 ist nämlich die vierte ($n=4$) einer Folge, die bei 3μ ihre Grundfrequenz hat, die — wie sich später herausstellen wird — der N—H-Bindung zukommt. Es ist lehrreich, das bislang noch unzureichende Auflösungsvermögen ultraroter Gittermessungen mit Thermosäulen zu sehen, selbst bei Messungen, die in dieser Gegend als sehr beachtenswert anzuerkennen sind.

Tab. II bringt die Resultate der Ammoniakuntersuchung. Es gelang alle bisher gefundenen Absorptionsbanden im Ultraroten als Oberschwingungen und Kombinationsschwingungen dreier Eigenschwingungen einzuordnen, von denen die zwei langwelligen bereits von Robertson und Fox[1]) u. a. angegeben worden waren, die dritte, welche als die N—H-Schwingung erkannt wurde, jedoch neu ist. Mit Hilfe dieser Resultate gelang es denn auch, die ebenfalls von Robertson und Fox[1]) untersuchten Absorptionen der analogen Moleküle PH_3 und AsH_3 entsprechend zu deuten. Auch die Gestalt des Ammoniakmoleküls liegt jetzt fest, sein Kernabstand N—H ist $0{,}98 \cdot 10^{-8}$ cm, die Höhe der Pyramide 0,52 und der H—H-Abstand 1,43, der Winkel zwischen Höhe und der N—H-Verbindungslinie beträgt 58^0. Bemerkt sei noch, daß das Molekül — wahrscheinlich infolge der Kernschwingungen etwas unsymmetrisch geworden ist.

Auf jeden Fall treten im Spektrum stets zwei benachbarte Serien auf, die als die symmetrischen und antisymmetrischen Energieniveaus anzusehen sind. Ganz analog hatte auch Barker[2]) die Doppelbande bei 10 μ gedeutet, obwohl dort die Serien einen viel größeren Abstand aufweisen als bei uns.

Tabelle III.



$r = 0{,}86 \cdot 10^{-8}$ cm
$h = 0{,}58 \cdot 10^{-8}$ cm
$a = 1{,}28 \cdot 10^{-8}$ cm
$(rh) = 48^0$

$\nu_1 = 3830 - 95n$ $\quad \nu_2 = 3950 - 100n$ $\quad \nu_3 = 1600$

Die Ergebnisse beim Wasserdampf (Tab. III) möchte ich vorläufig noch als provisorisch betrachten, da die Analyse noch nicht ganz zum Abschluß gekommen ist. Die Gestalt des Moleküls dürfte aber doch ziemlich festliegen, interessant ist hier auch das Auffinden einer weiteren, bisher noch unbekannten Grundschwingung des Moleküls repräsentiert durch die Banden bei λ 9050 ($n=3$) und λ 6960 ($n=4$). Näheres s. Tab. III.

Einige weitere interessante Einzelheiten haben diese Untersuchungen aber schon jetzt gebracht. Zunächst sei in Tab. 4 auf den Vergleich derjenigen Grundschwingungen hingewiesen, die offensichtlich der X-H-Bindung zukommen. Verglichen werden dort die stabilen Moleküle CH_4, NH_3, OH_2, FH_1 mit den zweiatomigen, meistens nur spektroskopisch bekannten Ver-

1) R. M. Badger und R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. Chem. Abt. B. Bd. **5**, 333, 1929.
2) E. P. Barker u. G. A. Stinchcomb, Phys. Rev. **33**, 305, 1929.

1) R. Robertson und J. J. Fox, Proc. Roy. Soc. (A) **120**, 128—210, 1928.
2) E. F. Barker, Phys. Rev. **33**, 684, 1929.

Digitized by Google

Tabelle IV.

XH_n	ν	r	XH	ν	r
CH_4	3019	$1{,}08 \cdot 10^{-8}$	CH	2800	$1{,}13 \cdot 10^{-8}$
NH_3	3336	0,98	NH	3085	1,07
OH_2	3750	0,86	OH	3570	0,96
FH_1	3962	0,92	FH	3962	0,92

bindungen CH, NH, OH und FH. Sowohl Kernschwingung als auch Kernabstand zeigen an (von HF selbstverständlich abgesehen), daß die mehratomigen Verbindungen eine festere Bindung besitzen als die unstabilen, zweiatomigen.

Für die Analyse des Bandenspektrums verspricht folgender Punkt von Wichtigkeit zu werden: Sowohl beim Ammoniak als auch beim Wasserdampf hatten die Kombinationsbanden (NH_3: λ 8800, H_2O: λ 8230, 6530) eine vollkommen andere Struktur als die einfachen Oberschwingungen. Beim Ammoniak bestanden letztere aus deutlich sichtbaren P-, Q- und R-Zweigen (s. Fig.), bei der Kombinationsbande wurden nur einige sich ineinanderverschiebende Serien festgestellt, deren Deutung bisher noch nicht gelungen ist. Beim Wasserdampf fehlten bei den Oberschwingungen die Q-Zweige, bei den Kombinationsbanden traten dieselben jedoch recht intensiv und dominierend auf. Wenn dieser Regel, wie es scheint, eine allgemeine Gültigkeit zukommt, so ist es ein leichtes, Kombinationsbanden bereits durch ihr Aussehen als solche zu erkennen. Kombinationsschwingungen scheinen ferner keineswegs immer die algebraische Summe der Einzelschwingungen zu sein, sondern es treten in der Formel noch Koppelungsglieder auf. Aber diese Frage bedarf noch der Klärung.

Schließlich sei noch auf einen weiteren Punkt hingewiesen, der gelegentlich dieser Untersuchungen mit berücksichtigt wurde. Bekanntlich treten im Sonnenspektrum eine große Anzahl sog. atmosphärischer Linien auf — es handelt sich im Bereich $\lambda\lambda$ 10 000—5000 um gut 2000 Linien —, deren Ursprung und Zugehörigkeit zu bestimmten Bestandteilen der Erdatmosphäre, vorwiegend zum Sauerstoff und Wasserdampf, zwar vermutet werden kann, deren experimenteller Nachweis aber bei der weitaus größten Anzahl noch keineswegs gelungen ist. Über die Sauerstoffabsorption, die ebenfalls bei diesen Untersuchungen von uns festgestellt worden ist, soll an anderer Stelle[1]) berichtet werden. Hier sei nur mitgeteilt, daß ich alle von mir photographierten Wasserdampflinien auch im Sonnenspektrum als atmosphärische Linien wiederfinden konnte, und zwar sind es alle diejenigen Linien, die im Rowlandschen Atlas insbesondere in der „Revision of the Rowland's Preliminary Table", die Intensität größer als 1 haben. Es dürfte aber nicht schwer sein, die schwächeren Linien auf Grund des Serienverlaufes zu identifizieren, sobald dieser in allen Einzelheiten vorliegt. Ammoniak oder Kohlensäure konnten hingegen im Sonnenspektrum als Atmosphärilien nicht festgestellt werden.

1) Zeitschrift für Physik.

M. Czerny (Berlin), Messungen der Dispersion und Absorption von $NaCl$ in seinem Reststrahlengebiet.

Es wurden Messungen des Reflexionsvermögens an polierten Steinsalzoberflächen und Durchlässigkeitsmessungen an dünnen planparallelen Steinsalzplatten durchgeführt, um den Verlauf der beiden optischen Konstanten n und k möglichst durch das ganze Reststrahlengebiet hindurch verfolgen zu können. Als Monochromator diente ein Gitterspektrometer mit Vorzerlegung der Strahlung durch geeignete Filterung und selektive Reflexion. Das Reflexionsvermögen ist im wesentlichen durch das ganze in Frage kommende Gebiet ausgemessen. Die Durchlässigkeitsmessungen gehen von der kurzwelligen Seite bis etwa 44 μ, von der langwelligen bis etwa 65 μ. Es wurden dazu Steinsalzdünnschliffe bis zu etwa 12 μ Dicke herab verwandt. Es gelingt, den Verlauf der beiden optischen Konstanten durch eine normale Dispersionsformel in wesentlichen Zügen richtig darzustellen, wobei durch die Formel auch alle früheren Dispersionsmessungen bis ins Ultraviolett umfaßt werden. In Einzelheiten bestehen allerdings noch Abweichungen, von denen besonders ein kleines Nebenreflexionsmaximum bei etwa 38 μ hervorzuheben ist, das nicht mit der Dispersionsformel in Einklang gebracht werden konnte und von dem noch untersucht werden muß, ob es nicht auf Störungen beruht. Die Messungen wurden teils von Herrn Hirsekorn, teils von Frau Dr. Kellner[1]), teils vom Verfasser ausgeführt. Eine ausführliche Publikation soll demnächst in der Zeitschrift für Physik erscheinen.

1) L. Kellner, Zeitschr. f. Phys. **56**, 220, 1929.

Digitized by Google

M. A. Valouch (Prag), Über die Absorption und Reflexion langwelliger Röntgenstrahlen.

Der Brechungsindex der verschiedenen Stoffe für die Röntgenstrahlen ist bekanntlich ein wenig kleiner als $1 : n = 1 - \delta$; daraus folgt die Möglichkeit unter anderen optischen Erscheinungen auch die Totalreflexion der Röntgenstrahlen nachzuweisen, was schon vor einigen Jahren geschehen ist. Der Grenzwinkel der Totalreflexion (von der Fläche ab gemessen) ist für die gewöhnlichen Röntgenstrahlen von der Größenordnung einiger Minuten und wächst mit der Wellenlänge, so daß er für Strahlen von etwa 20 Å an die Größenordnung einiger Grade erreicht. Dieses ermöglicht eine Untersuchung des Reflexionsvermögens der langwelligen Röntgenstrahlen innerhalb des Bereiches der Totalreflexion.

Eine solche Untersuchung habe ich für verschiedene Spiegel mittels einer Ionisationsmethode durchgeführt, die eine einwandfreie Messung der einfallenden und reflektierten Strahlenintensität für verschiedene Einfallswinkel gestattet (Bull. d. Soc. Fr. d. Phys., No. 280, 1929). Es war dabei die Strahlung einer geeigneten Röntgenlampe, die mit 320 Volt und 50MA betrieben wurde, benutzt, welche aus $CK\alpha$-Strahlen (45 Å) und den entsprechenden Bremsstrahlen zusammengesetzt war, so daß man als die effektive Wellenlänge 45 Å annehmen kann, da der langwelligere Teil des kontinuierlichen Spektrums nahezu ganz durch benutzte Zelluloidfilter absorbiert wurde. Für diese Strahlen wurde also das Reflexionsvermögen als Funktion vom Glanzwinkel gemessen, und es hat sich herausgestellt, daß das Reflexionsvermögen in dem Bereiche der Totalreflexion nicht konstant bleibt, sondern vom Werte 1 für den Glanzwinkel 0^0 stetig abnimmt. Dieses soll durch das große Absorptionsvermögen der reflektierenden Stoffe verursacht sein, wie man leicht ersieht, wenn man in die Fresnelschen Formeln für die Totalreflexion einen komplexen Brechungsindex $n^* = 1 - \delta - \gamma i$ einsetzt, wobei $\frac{4\pi\gamma}{\lambda}$ gleich dem Absorptionskoeffizienten sein soll. Man kann auf diesem Wege folgende Formel für das Reflexionsvermögen ableiten:

$$R = \left| \frac{\sqrt{\sin^2\Theta - 2\delta - 2\gamma i} - \sin\Theta}{\sqrt{\sin^2\Theta - 2\delta - 2\gamma i} + \sin\Theta} \right|^2,$$

die bereits von Prins für die gewöhnlichen Röntgenstrahlen qualitativ bestätigt wurde (Zeitschr. f. Phys. **47**, 479, 1928). Man sieht auch gleich, daß man die Parameter δ und γ und damit den Brechungsindex und den Absorptionskoeffizienten aus der experimentell ermittelten Kurve $R = f(\Theta)$ rechnerisch bestimmen kann.

Dies habe ich zum Beispiel für einen Spiegel aus Flintglas durchgeführt, wobei für den Grenzwinkel der Totalreflexion $\Theta_m = 7^0\,45'$ und für den Absorptionskoeffizienten $1{,}4 \cdot 10^5$ herauskam. Denn den Grenzwinkel Θ_m kann man aus der vereinfachten Fresnelschen Formel berechnen, wobei sich der Wert $8^0\,05'$ ergibt, der in guter Übereinstimmung mit dem aus der experimentellen Kurve bestimmten ist. Der Wert des Absorptionskoeffizienten scheint jedoch zu groß zu sein, was man auf Grund folgender Überlegung leicht verstehen kann. Man kann eigentlich niemals eine absolut reine Spiegelfläche im Vakuum benutzen, da sie immer mit Wasserdampf, Kohlenwasserstoff und Gasen belegt ist, die eine absorbierende Schicht bilden. Der Winkel der Totalreflexion ist für diese Schicht sehr klein und wenn er überschritten wird, so durchsetzen die Strahlen die Schicht zweimal, was einen größeren Wert der Absorption vortäuscht. Zweitens ist aber auch die Fläche, die für Strahlen von 4000 Å als ideale Spiegelfläche angesehen werden kann, für Strahlen von 45 Å eine sehr unvollkommene, es tritt also eine Zerstreuung der einfallenden Intensität ein, und dadurch eine weitere scheinbare Vergrößerung des Absorptionskoeffizienten. Der Absorptionskoeffizient variiert mit der Qualität der Fläche ganz beträchtlich und die Zerstreuung kann in manchen Fällen direkt in der Verbreiterung des reflektierten Strahlenbündels konstatiert werden.

BESPRECHUNGEN.

J. Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik. XVI u. 454 S. Mit 230 Fig., 150 Tabellen u. 3 Tafeln. 2 Aufl. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft. 1928. RM 20.—, geb. RM 21.60.

Für die Herstellung dieser zweiten Auflage wurde aus Gründen der Billigkeit das photomechanische Verfahren gewählt. Der Text weicht daher von der ersten Auflage (ausführlich besprochen in dieser Zeitschrift **15**, 845, 1914) nur wenig ab. Die Literaturangaben sind ergänzt und berücksichtigen weitgehendst die Neuzeit. Außerdem sind einige Tabellen und experimentelle Neuerungen hinzugekommen.

Albrecht.

Digitized by Google

J. Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. 2. verbesserte Auflage. Gemeinsam bearbeitet mit Dr. Lothar Hock. XI u. 552 S. Mit 123 Abb. Leipzig, S. Hirzel. 1929. Geh. RM 25.—, geb. RM 27.—.

Bereits in der eingehenden Besprechung der ersten Auflage (ds. Zeitschrift **27**, 873, 1926) ist das vorliegende Buch gebührend gewürdigt worden. Die kurze Zeit, die bis zur Neuauflage verstrichen ist, hat gezeigt, daß es sich auch rasch die Sympathie der Studierenden erworben hat. Die zweite Auflage, die nicht in sehr wesentlichen Punkten geändert worden ist, dürfte das Interesse für dies Buch nur noch weiter wecken. Die Überarbeitung ist eine sehr sorgfältige, und eine ganze Reihe kleinerer Änderungen, auf die im einzelnen nicht eingegangen werden möge, ergänzen das Buch in angenehmer Weise. Besonders sei nur auf die Umarbeitung des ersten Kapitels hingewiesen, welches die Grundlagen behandelt. Das Buch ist nicht unwesentlich erweitert worden, um einerseits neuere Ergebnisse mit aufnehmen zu können und andererseits einige Stellen noch besser zu formulieren. Um den Umfang dadurch nicht zu sehr zu vergrößern, sind Beispiele und Beschreibungen der Arbeitsmethoden kleiner gedruckt worden, was noch zur Übersichtlichkeit beiträgt. In bezug auf die Berücksichtigung neuer Gebiete wird man wohl immer neue Wünsche haben; es sei nur nochmals auf die Vernachlässigung der Dipoltheorie und auch auf die der Valenztheorie nach Sidgwick hingewiesen, die wohl beide dem Physiko-Chemiker soviel Anregungen geben, daß ihre Erwähnung gerechtfertigt erschiene. Die sehr übersichtliche Darstellung der ersten Auflage ist beibehalten worden, nur die (vermehrten) Literaturhinweise sind zusammen an den Schluß des Buches gestellt worden. Auch der Neuauflage dieses Lehrbuches im besten Sinne des Wortes darf wohl eine große Nachfrage vorausgesagt werden. H. Sack

Berichtigung

zu der Arbeit von H. Senftleben und O. Riechmeier, „Eine Methode zur Untersuchung des Reaktionsverlaufes bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen." Physik. Zeitschr. **30**, 745, 1929.

Die Figur auf Tafel XVII des Heftes 21 ist versehentlich beim Druck umgekehrt worden, während die Figurenunterschrift richtig stehen geblieben ist. Die Figur ist um 180° gedreht zu betrachten, sodaß der in ihr enthaltene Buchstabe t_0 rechts unten vom Beschauer liegt.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität München Dr. Gottwald Fischer für Chemie, an der Universität Berlin Dr. Albert Simons für Strahlenkunde, an der Universität Budapest Dr. H. Schay für physikalische Chemie.

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität Breslau Dr. Wolfgang Sternberg zum a. o. Professor der Mathematik ebenda, Dr. K. Lark-Horovitz, ord. Professor der Physik an der Purdue University zum Direktor des physikalischen Institutes ebenda, Dr. G. R. Read der Buffalo University zum Ass. Professor und Dr. I. Walerstein von Toronto University zum Instructor der Physik an der Purdue University, der Professor der physikalischen Chemie an der Freien Universität Polens in Warschau Dr. H. Lachs zum etatmäßigen Professor für anorganische und physikalische Chemie und zum Leiter des neugebauten Laboratoriums für anorganische und physikalische Chemie daselbst. (Seine Beziehung zur Abteilung für Kolloidchemie der Gesellschaft der Wissenschaften bleibt wie vorher.)

In den Ruhestand: Der ord. Honorarprofessor für Chemie an der Universität Berlin Geh. Regierungsrat Dr. Willy Marckwald.

Gestorben: Der frühere Professor für Experimentalphysik an der Universität Kiel Geh. Regierungsrat Dr. Conrad Dieterici.

Angebote.

Ausschreibung für eine

Professur für Physik

an der Universität von Südafrika (Transvaal University College) zu Pretoria (Prov. Transvaal, Südafrika)

Das Gehalt wird den bisherigen Erfahrungen und Leistungen des Bewerbers entsprechend festgesetzt nach einer Skala, deren unterste Stufe £ 650.—.— (Pfund Sterling) und deren oberste Stufe £ 900.—.— pro Jahr ist. Die jährliche Steigerung beträgt £ 25.—.—.

Dazu wird eine Ortszulage in der folgenden Höhe gewährt:

für einen Unverheirateten £ 76.—.—,
für einen Verheirateten £ 89.—.—.

Für die Reise von Europa nach Südafrika werden £ 50.—.— gezahlt.

Der Dienstantritt müßte sobald wie möglich erfolgen, spätestens am 1. Mai 1930.

Bewerbungen in doppelter Ausfertigung, begleitet von beglaubigten Abschriften von Urkunden, die über die bisherige Tätigkeit und die Leistungen des Bewerbers Auskunft geben, einem Gesundheitszeugnis und einem Lichtbild, müssen spätestens bis zum 24. Januar 1930 in den Händen des Rektors sein.

Im Auftrage des Rektors:

gez. R. L. Barry.

Adresse: The Principal of the Transvaal University College, Pretoria Province Transvaal (Südafrika).

NOTIZ: **Das Büro der Südafrikanischen Regierung in Hamburg 36, Jungfernstieg 24, das diese Ausschreibung übermittelt hat, macht darauf aufmerksam, daß die Vorlesungen in englischer Sprache gehalten werden müssen, daß auch dementsprechend die Bewerbungen zweckmäßigerweise in englisch abgefaßt werden, und daß es sich empfiehlt, Übersetzungen von den der Bewerbung beizufügenden Anlagen zu machen. Das genannte Büro ist gern bereit, die Abschriften der Urkunden und die Richtigkeit der Übersetzungen kostenlos zu bescheinigen.**

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Digitized by Google

Physics Lib

JAN 8 1930

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Reichsmark 15.70 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.80 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Reichsmark 11.20, im Ausland $ 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 24. Ausgegeben am 15. Dezember 1929. Nr. 796. Printed in Germany. 30. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

O. Erbacher, K. Philipp und K. Donat, Über einige apparative Hilfsmittel bei radioaktiven Untersuchungen. S. 913—918.

K. Kar u. A. Ganguli, Über die statistische Begründung der Langmuirschen Adsorptionsformel. S. 918—920.

O. W. Lossew, Über eine Anwendung der Quantentheorie zur Leuchtenerscheinung am Karborundumdetektor. S. 920—923.

R. G. Loyarte, Die quantifizierte Rotation des Thalliumatoms. S. 923—925.

J. Zahradníček, Zwei Apparate nach B. Macků. S. 925—928.

H. Perlitz, Schauversuch zur Ausdehnung des erstarrenden Wismuts. S. 928—929.

R. Seeliger u. H. Straehler, Optische Beobachtungen an Langmuir-Sonden. S. 929—932.

Vorträge und Diskussionen des V. Deutschen Physikertages in Prag vom 15.—21. September 1929.

P. Selényi (Budapest), Über rotempfindliche Natrium-Photokathoden. S. 933—935.

E. Rupp (Berlin), Über spiegelnde und totale Reflexion der Elektronen. S. 935—939.

R. Wierl (Ludwigshafen), Starkeffekt und Polarisation. S. 939.

R. Suhrmann (Breslau), Beziehungen zwischen dem normalen lichtelektrischen Effekt und elektrischen Oberflächeneigenschaften verschiedener Metalle. S. 939—942.

F. Hehlgans (Berlin), Über die Abhängigkeit einiger elektrischer und elektrooptischer Konstanten von Nitrobenzol und Nitrotoluol vom Reinheitsgrade. S. 942—946.

A. Deubner (Köln), Eine empfindliche Methode zur Vergleichung von Elektrolytwiderständen bei Hochfrequenz. S. 946—948.

E. G. Pringsheim (Prag), Die Bedeutung der Physik für die Biologie. S. 948—951.

R. Fürth (Prag), Physik in der Zelle I. S. 951 bis 958.

R. Suhrmann (Breslau), Quantitative Untersuchungen im Absorptionsspektrum des Blutes und seiner Bestandteile. S. 959—965.

K. W. Meißner (Frankfurt a. M.), Ein Interferometer zur Untersuchung von Wachstumsvorgängen. S. 965—971.

Besprechungen:

A. Berliner, Lehrbuch der Physik in elementarer Darstellung. 4. Aufl. S. 971.

K. Frei, Zur Theorie des Fernsprechverkehrs. S. 971—972.

J. Cabannes, La diffusion moléculaire de la lumière. S. 972.

E. Pascal, Repertorium der höheren Mathematik. S. 972.

Tagesereignisse. S. 972. — **Personalien.** S. 972.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Digitized by Google

Abonnements-Erneuerung der Physikalischen Zeitschrift

Der Verlag der Physikalischen Zeitschrift bittet um die Erneuerung des Abonnements für 1930.

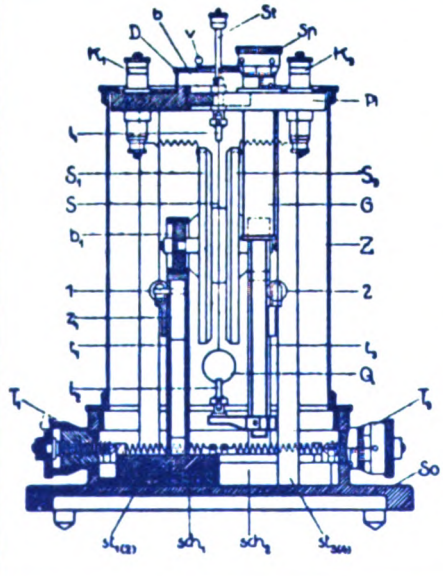
Der Umfang der Zeitschrift wird vom 31. Bande ab eine Erweiterung erfahren, da die Zahl der Zusammenfassenden Bearbeitungen sowie der Originalarbeiten wesentlich erhöht wird.

Der Bezugspreis beträgt ab 1. Januar 1930 jährlich RM 60.—, für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft RM 48.—. Bei Zusendung mit der Post kommen zu obigen Preisen fürs Inland RM 4.80 und fürs Ausland RM 8.— für Porto hinzu. Die Beträge können auch in 4 Vierteljahrsraten beglichen werden.

S. HIRZEL

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn

MÜNCHEN



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form)

C. W. Lutz, Physikalische Zeitschrift, 24. Jahrgang 1923. Seite 166—170

Katalog 35, Spezialliste Nr. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste Nr. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Digitized by Google

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 24 | 15. Dezember 1929 | Redaktionsschluß für Nr. 2 am 1. Januar 1930. | 30. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

O. Erbacher, K. Philipp und K. Donat, Über einige apparative Hilfsmittel bei radioaktiven Untersuchungen. S. 913.

K. Kar und A. Ganguli, Über die statistische Begründung der Langmuirschen Adsorptionsformel. S. 918.

O. W. Lossew, Über eine Anwendung der Quantentheorie zur Leuchtenerscheinung am Karborundumdetektor. S. 920.

R. G. Loyarte, Die quantifizierte Rotation des Thalliumatoms. S. 923.

J. Zahradníček, Zwei Apparate nach B. Macků. S. 925.

H. Perlitz, Schauversuch zur Ausdehnung des erstarrenden Wismuts. S. 928.

R. Seeliger und H. Straehler, Optische Beobachtungen an Langmuir-Sonden. S. 929.

Vorträge und Diskussionen des V. Deutschen Physikertages in Prag vom 15.—21. September 1929.

P. Selényi, Über rotempfindliche Natrium-Photokathoden. S. 933.

E. Rupp, Über spiegelnde und totale Reflexion der Elektronen. S. 935.

R. Wierl, Starkeffekt und Polarisation. S. 939.

R. Suhrmann, Beziehungen zwischen dem normalen lichtelektrischen Effekt und elektrischen Oberflächeneigenschaften verschiedener Metalle. S. 939.

F. Hehlgans, Über die Abhängigkeit einiger elektrischer und elektrooptischer Konstanten von Nitrobenzol und Nitrotoluol vom Reinheitsgrade. S. 942.

A. Deubner, Eine empfindliche Methode zur Vergleichung von Elektrolytwiderständen bei Hochfrequenz. S. 946.

E. G. Pringsheim, Die Bedeutung der Physik für die Biologie. S. 948.

R. Fürth, Physik in der Zelle I. S. 951.

R. Suhrmann, Quantitative Untersuchungen im Absorptionsspektrum des Blutes und seiner Bestandteile. S. 959.

K. W. Meißner, Ein Interferometer zur Untersuchung von Wachstumsvorgängen. S. 965.

Besprechungen:

A. Berliner, Lehrbuch der Physik in elementarer Darstellung. 4. Aufl. S. 971.

K. Frei, Zur Theorie des Fernsprechverkehrs. S. 971.

J. Cabannes, La diffusion moléculaire de la lumière. S. 972.

E. Pascal, Repertorium der höheren Mathematik. 2. Aufl. S. 972.

Tagesereignisse. S. 972.

Personalien. S. 972.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über einige apparative Hilfsmittel bei radioaktiven Untersuchungen.

Von O. Erbacher, K. Philipp und K. Donat.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. Hahn-Meitner.)

Wie in jedem Sondergebiet der Physik und Chemie, so werden auch in demjenigen der Radioaktivität spezielle Methoden und Apparate benötigt. Über einige spezielle apparative Hilfsmittel, die sich in der radioaktiven Abteilung (Hahn-Meitner) des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie als besonders zweckmäßig erwiesen haben, soll im folgenden berichtet werden.

1. Apparat zum Öffnen von Präparatenröhrchen.

Radium- und Mesothorpräparate sind in zugeschmolzenen Glasröhrchen im Handel zu haben und werden in dieser Form auch aufbewahrt. Dabei stellt sich in den Röhrchen infolge von Gasentwicklung durch die zersetzende Wirkung der Strahlen mit der Zeit ein mehr oder minder großer Überdruck ein, der besonders bei nicht sehr sorgfältig getrockneten Präparaten sehr hohe Werte annehmen kann. Das Öffnen solcher Präparatenröhrchen muß daher, wenn man Substanzverluste vermeiden will, unter besonderen Vorsichtsmaßregeln geschehen. Dieser unangenehmen Aufgabe unterzog man sich bisher, soweit wir unterrichtet sind, in der Weise, daß die Präparatenröhrchen entweder unter Wasser oder in abgeschlossenen Behältern (Stempelmörser) oder mit einer Bleifolie allseitig umwickelt durch Stoß oder Schlag zertrümmert wurden. Das Präparat wurde dann von den Glassplittern befreit, indem entweder die erhaltenen Lösungen filtriert wurden oder indem man mit einer Pinzette die Glassplitter aus der trockenen Substanz herausholte. Letzteres ist jedoch eine äußerst mühevolle, langwierige Arbeit, die nicht zu vollem Erfolg führen kann und außerdem wegen der langen Zeitdauer die Gefahr einer gesundheitlichen Schädigung in sich birgt.

Digitized by Google

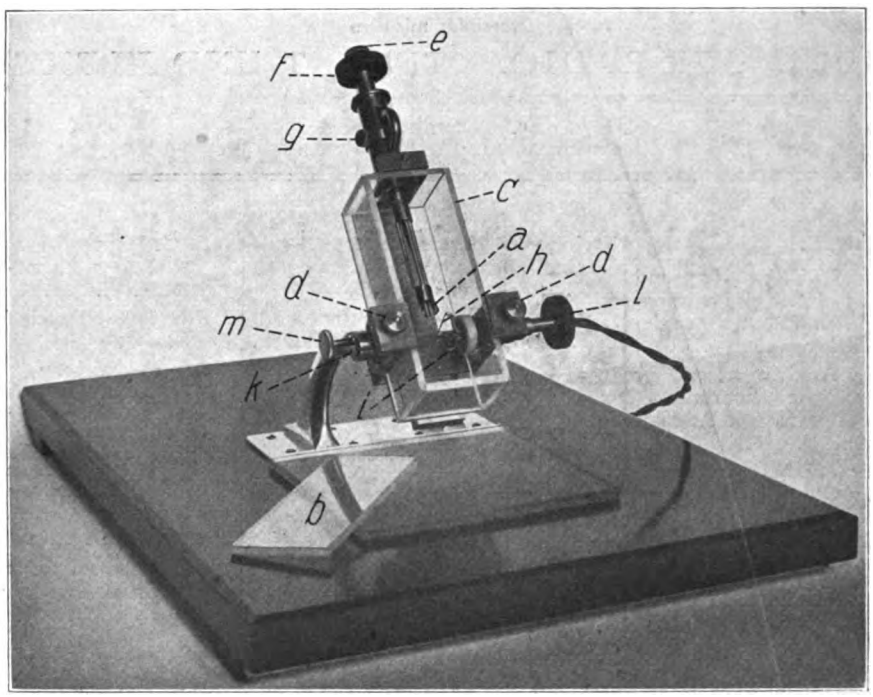


Fig. 1. Öffnungsapparat.
a Zange; b Glasdeckel; c Glastrog; d Klemmschraube; e Anzugsschraube; f Handgriff; g Stellring; h Platindraht; i Schneidediamant; k Kippachse; l Handgriff; m Arretierschraube.

Die im folgenden beschriebene kleine Apparatur (Fig. 1) ermöglicht es, die Röhrchen mit der aktiven Substanz ohne Berührung mit der Hand unter völliger Sicherung der kostbaren Substanz bei etwaiger Explosion zu öffnen und das Präparat sofort in dem ursprünglichen Zustand zu entnehmen. Das Präparatröhrchen wird mit einer Pinzette (vgl. Abschnitt 2, Pinzette Nr. 3) in die geöffnete Zange a geschoben. Dann wird der Glasdeckel b auf den Glastrog c aufgesetzt und mit den Schrauben d befestigt. Hierauf werden die drei Greifbacken von a mittels der Schraube e an das Röhrchen leicht angedrückt; die Zange a läßt sich von außen mit Hilfe des Handgriffs f leicht drehen, nach oben oder unten verschieben und durch den Stellring g in passender Höhe je nach der Größe des Röhrchens fixieren. Man kann auf diese Weise das Röhrchen einem Diamanten i derart gegenüberstellen, daß das Röhrchen durch Drehen der Zange rundum angeritzt wird. Endlich kann man durch den Handgriff l den Diamant gegen einen elektrisch zum Glühen gebrachten Platindraht vertauschen und mit dem letzteren das Röhrchen absprengen. Das Röhrchen kann nun wieder herausgenommen werden. Falls beim Absprengen Substanz aus dem Röhrchen herausgeblasen wurde, so kann man den Glastrog kippen, durch die Schraube m in beliebiger Stellung fixieren und die Substanz herauspinseln.

2. Pinzetten.

Beim Arbeiten mit den radioaktiven Substanzen soll ein Berühren der Gläser, in denen sich die starken Präparate befinden, möglichst vermieden werden, um eine Beschädigung der Finger durch die weiche Strahlung zu vermeiden. Entsprechend den vorliegenden verschiedenen

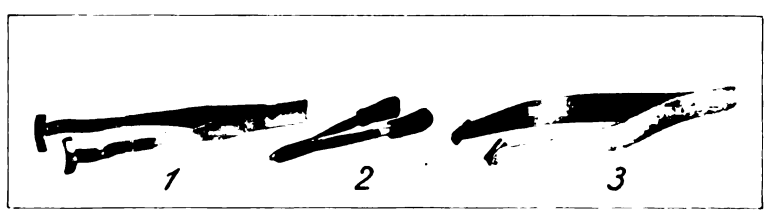


Fig. 2 Pinzetten.

Digitized by Google

Formen der Glasbehälter, wie Röhrchen, kleine Bechergläser, kleine Philippsbecher, Wägegläschen, verwenden wir zum Anfassen die in Fig. 2 abgebildeten zwei Formen von vernickelten Pinzetten Nr. 1 und 3. Die Pinzette Nr. 2, an deren Enden entsprechend kurze Stücke eines Gummischlauches übergezogen sind, dient zum Anfassen von Wägeglasdeckeln und anderen Gegenständen, die beim Festhalten durch Metallpinzetten leicht entgleiten würden.

3. Rotierendes Wasserbad aus Glas.

Auch beim Arbeiten mit Lösungen muß man Vorsichtsmaßregeln treffen, um Substanzverluste zu verhindern. Denn die Gefahr des Springens von Gläsern, in denen starke Präparate sich befinden, ist infolge der Einwirkung der Strahlung

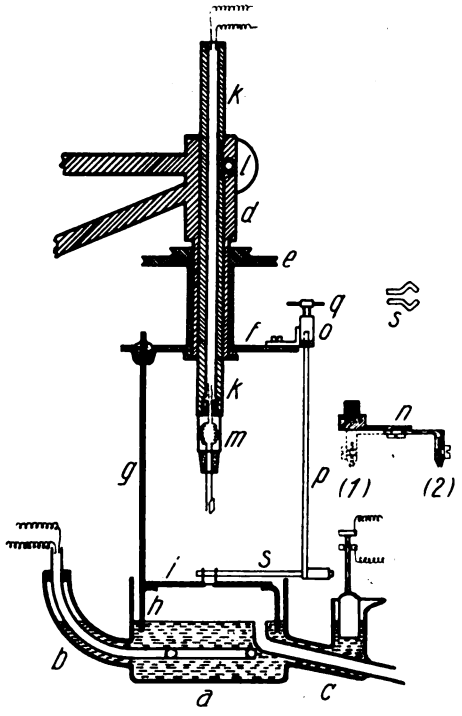


Fig. 3. Rotierendes Wasserbad.

a Glasschale
b Glasansatz mit Heizspirale
c Glasansatz mit Wasserüberlauf und Dampfableitung
d Stativ
e Schnurlauf
f drehbare Scheibe
g Glasstab
h Glashaube
i Glasplatte mit runder Öffnung
k Triebstange
l Trieb
m und n Ansatzstücke
o Gelenk
p 2 bewegliche Metallschenkel
q Konusschraube
s gläserne Greifer

besonders groß. Aus diesem Grunde haben wir ein Wasserbad (Fig. 3) gebaut, welches gestattet, einerseits die Lösung im Falle des Auslaufens aus einem gesprungenen Gläschen durch einfaches Einengen wieder in dem früheren reinen Zustand zu gewinnen, andererseits immer unter diesem Vorteil der Sicherung der Lösung alle möglichen chemischen Operationen damit auszuführen, wie Eindampfen, Fällungen, elektrochemische Abscheidungen mit oder ohne Anwendung von elektrischem Strom. Die Lösung kann außerdem bei Bedarf gerührt werden.

Die Glasschale a trägt zwei Ansätze. Der eine (b) enthält die Heizspirale, die in ein Glasrohr eingeschlossen ist. Der andere (c) trägt eingeschmolzen ein Glasrohr als Wasserüberlauf und Dampfableitung. In der Steigröhre von c, in deren Schnabel destilliertes Wasser zuläuft, befindet sich ein Glasschwimmer, dessen Sinken bei Versagen des Wasserzulaufes ein Kurzschließen des Heizstromes bewirkt und so eine Gefährdung des Glasgefäßes durch Überhitzen ausschließt. In das Wasser taucht eine Glashaube h, die oben offen ist. Sie ist durch drei Glasstäbe g mit der drehbaren Scheibe f verbunden. Auf h können auswechselbare aufgeschliffene Glasplatten i mit geeigneten Öffnungen aufgelegt werden. Für elektrochemische Abscheidungen können die Ansatzstücke m oder n angeschraubt werden, je nachdem man mit oder ohne Anwendung von elektrischem Strom arbeitet. Die Befestigung von Blechen, Drähten u. dgl. in der Zange von n wird erleichtert durch Herausklappen des unteren Schenkels aus der Stellung 1 in die Stellung 2. Der Block o, der auf f befestigt ist, trägt zwei bewegliche Metallschenkel p, die durch Anziehen der Schraube q einander genähert werden. Am Ende der beiden Schenkel p sind im rechten Winkel zwei gläserne Greifer s eingekittet (siehe Nebenzeichnung), welche Gläser der verschiedensten Form und Größe stets zur Achse k zentriert halten. Ein solches rotierendes Wasserbad hat sich besonders bei der Herstellung von reinen Polonium- und Radium E-Präparaten bewährt, bei der eine Reihe von Operationen mit einer außerordentlich wertvollen, nicht ersetzbaren Radium D-Lösung auszuführen waren[1]).

4. Luftdichtes γ-Strahlenelektroskop.

Beim Arbeiten mit starken Radium-, Mesothor- und Radiothorpräparaten läßt sich ein Eindringen von Emanation in das Meßzimmer nicht immer vermeiden. Bei Verwendung eines gewöhnlichen γ-Elektroskops[2]) (5 mm Blei) kann, da es nicht luftdicht abgeschlossen ist, die Emanation in das Elektroskop diffundieren, ein Vorgang, der durch äußere Luftdruckschwankungen noch begünstigt

1) O. Erbacher und K. Philipp, Zeitschr. f. Phys. **51**, 309, 1928.

2) Geiger und Makower, Meßmethoden auf dem Gebiet der Radioaktivität, Braunschweig 1920, S. 22.

Digitized by Google

wird. Dadurch wird die Ausführung von Messungen sehr erschwert oder oft unmöglich, da schon durch geringe Emanationsmengen infolge der starken Ionisation durch α-Strahlen die Isolation des Instrumentes zerstört wird. Wir haben des-

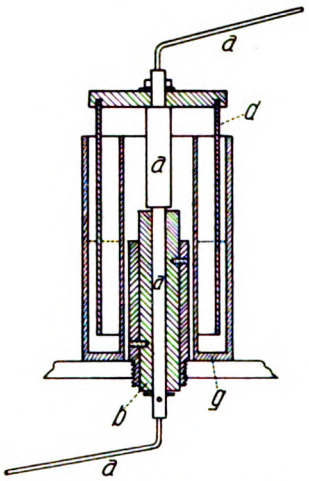


Fig. 4. Luftdichte Aufladevorrichtung für ein γ-Elektroskop.

halb an der Aufladevorrichtung unseres γ-Elektroskops einen zylindrischen Barometerverschluß angebracht und das ganze Instrument zur Abdichtung aller Poren mit einem dicken Lacküberzug versehen. Dadurch wurde erreicht, daß die natürliche Zerstreuung nur mehr durch den entstehenden aktiven Niederschlag der im Meßzimmer befindlichen Emanation beeinflußt wird. Dieser Einfluß ist nur gering, sodaß trotzdem genaue Messungen ständig durchgeführt werden können. Gleichzeitig wird auch das Eindringen von Luftfeuchtigkeit unterbunden. Der Barometerverschluß für die Aufladevorrichtung ist in Fig. 4 dargestellt. Der Aufladestab a, drehbar in einer Buchse aus Isoliermaterial, trägt einen Zylinder d aus Isoliermaterial, der oben mit einem Deckel verschlossen ist. Der Zylinder schwebt frei in dem Zwischenraum eines eisernen Doppelzylinders g, der auf das Elektroskop aufgelötet ist. In den Zwischenraum des Doppelzylinders wird zunächst etwas Paraffinöl eingefüllt, um den für das Blättchen sehr schädlichen Quecksilberdampf von dem Innern des Elektroskops fernzuhalten. Hierauf wird soviel Quecksilber nachgeschüttet, bis der Zylinder etwa zur Hälfte gefüllt ist. Bei einer Zylinderhöhe von 75 mm ist dieser Barometerverschluß verwendbar für Luftdrucke von $p \pm 25$ mm und bei Temperaturen von $t \mp 7{,}5^0$ C (bei einem Elektroskopvolumen von 3,5 l), wenn der Verschluß bei einem Barometerstand von p mm und einer Temperatur von t^0 C erfolgte. Ist beim Verschließen der bestehende Luftdruck höher bzw. niedriger als der gewünschte mittlere Druck p, so muß die Temperatur pro mm Druckdifferenz um $^3/_8{}^0$ C höher bzw. niedriger als die gewünschte mittlere Temperatur t gehalten werden, um die p mm Hg und t^0 entsprechende Dichte des eingeschlossenen Luftvolumens zu erhalten.

5. α-Strahlenelektroskop mit Hilfskondensator.

Zur Messung von α-Strahlen benutzen wir im allgemeinen die von Rutherford angegebenen α-Elektroskope[1]). Diese sind für Präparate von 10^{-6} bis 10^{-3} mg Ra-Äquivalent brauchbar. Man kann ihren Meßbereich nun durch Hinzuschalten eines Hilfskondensators auf einfache Weise erweitern und sie dann auch für stärkere Präparate etwa von 10^{-3} bis 5.10^{-1} mg Ra-Äquivalent verwendbar machen. So hat man dann guten Anschluß an die Meßmethoden, die zur Messung starker Präparate (10^{-2} mg Ra-Äquivalent und mehr) üblich sind[2]).

Der nach Bedarf zuzuschaltende Hilfskondensator (Fig. 5) wird am zweckmäßigsten in einer Kondensatorkammer auf dem Deckel des Rutherfordschen Elektroskopes aufgesetzt. Die Kammerwand, die wie das Elektroskopgehäuse geerdet ist, bildet die eine Elektrode des Kondensators; die zweite besteht aus einem Metallzylinder, der axial Griff und Stecker trägt und in eine mit Bernstein isolierte Buchse eingesetzt wird.

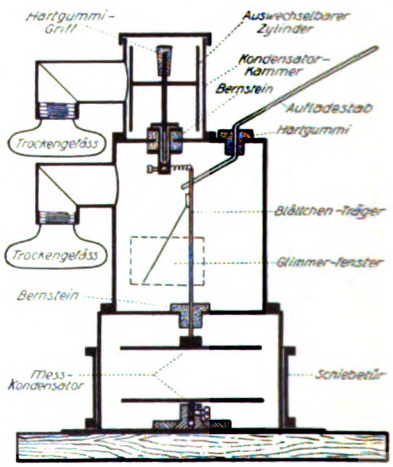


Fig. 5. α-Strahlenelektroskop mit Hilfskondensator.

Der Stecker muß natürlich sehr gut eingepaßt sein, so daß ein Wackeln und damit eine Kapazitätsänderung während der Messung ausgeschlossen ist. Die Buchse ist mit dem Blättchenträger des Elektroskops leitend verbunden. Durch Ein-

1) Geiger und Makower, l. c. S. 22.
2) Meyer und Schweidler, Radioaktivität, 2. Aufl. S. 279.

Digitized by Google

setzen verschieden großer Zylinder kann in kürzester Zeit der Meßbereich des Elektroskops geändert werden. Die Erweiterung des Meßbereichs darf natürlich nicht übertrieben werden, denn der Ionisationsstrom im Meßkondensator muß stets den Sättigungswert erreichen. Andernfalls sind vergleichbare Messungen nicht möglich.

6. Gefäße zur Gewinnung der aktiven Niederschläge von Radium und Thorium aus hochemanierenden Trockenpräparaten.

Zur Gewinnung der aktiven Niederschläge von Radium und Thorium gehen wir im allgemeinen von der von Elster und Geitel zuerst angegebenen Methode aus, den aktiven Niederschlag aus einem emanationshaltigen Gasraum auf einem entsprechend der vorwiegend positiven Ladung der Rückstoßatome negativ aufgeladenen Metall anzureichern. Wir verwenden dabei ausschließlich die nach dem Verfahren von O. Hahn[1]) hergestellten hochemanierenden Trokkenpräparate. Sie haben den großen Vorteil, daß sie ständig einen sehr hohen Prozentsatz der sich bildenden Emanation in Freiheit setzen, der für die Gewinnung des aktiven Niederschlags nutzbar gemacht wird (bei den Radiothorpräparaten 75 Proz. und mehr, bei den Radiumpräparaten sogar 99 Proz.). Bei den Radiumpräparaten kommt noch dazu, daß gegenüber den sonst benutzten Radiumlösungen viel weniger Raum beansprucht wird, schwache und starke Präparate in gleicher Weise verwendbar sind, zur Gewinnung des aktiven Niederschlags eine bedeutend niedrigere Spannung genügt und daß die Trockenpräparate eine sehr bequeme und gefahrlose Handhabung ermöglichen[2]). Beim Thorium benutzen wir als Exponiergefäß den in Fig. 6a gezeichneten einfachen Apparat. In einem schweren Metallfuß befindet sich das Gläschen a, das zur Aufnahme des Trockenpräparates (Radiothor) dient. Auf den Fuß wird der Metallzylinder b (Messing) geschraubt, dessen ebenfalls aufschraubbarer Verschlußdeckel c die längs einem Gewinde mit schwacher Steigung verstellbare Zange d trägt. Die Zange hat ein äußeres Rohr, das, wie der ganze Metallzylinder, geerdet wird, während an den Klemmbacken k ein negatives Potential von 100—300 Volt gelegt werden kann. Zwischen k und dem äußeren Rohr befindet sich das Hartgummirohr h. Das zu aktivierende Metall p (Folie, Pilz oder Draht) wird in k durch Anziehen der Feststellschraube f festgeklemmt. Besondere Dichtungen sind hier nicht verwendet, da für die sehr kurzlebige Thoriumemanation die benutzten Gewinde bereits einen völlig ausreichenden Verschluß bilden. Das gleiche Gefäß ist natürlich auch zur Gewinnung des aktiven Niederschlags von Aktinium geeignet.

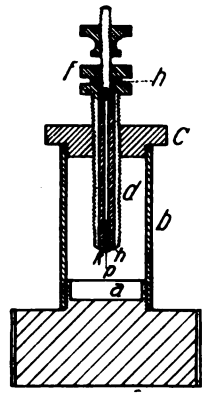


Fig. 6a. Exponiergefäß für *ThB* + *C*-Präparate.

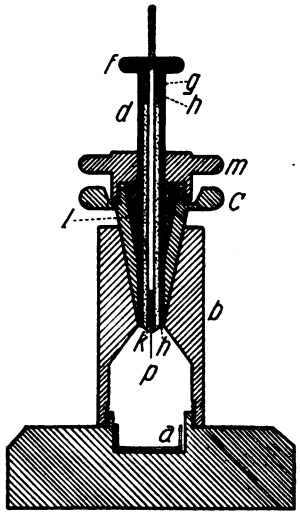


Fig. 6b. Exponiergefäß für *RaB* + *C*-Präparate.

Sehr viel schwieriger liegt jedoch der Fall bei der Radiumemanation, deren Halbwertszeit verhältnismäßig groß ist (3,85 Tage), sodaß sie auch noch durch gut passende Gewinde diffundieren kann. Man würde, abgesehen von dem Verlust der Emanation, eine ständige sehr unerwünschte Verseuchung der Räume mit *RaEm* haben. Aus demselben Grunde kann man nicht einfach einen Verschlußdeckel wie bei Fig. 6a öffnen, um das zu aktivierende Metall hineinzubringen oder das aktivierte zu entfernen. Der in Fig. 6b skizzierte Apparat gestattet nun wie der vorher be-

1) O. Hahn, Zeitschr. f. Elektrochem. **29**, 189, 1923; Naturwissensch. **12**, 1141, 1924; Liebigs Ann. **440**, 121, 1924; Berl. Ber. **1925**, 276; O. Hahn und J. Heidenhain, Chem. Ber. **59**, 284, 1926.

2) Vergl. hierzu Geiger und Makower, l. c. S. 75 ff. sowie Wolf und Riehl, Naturwissensch. **17**, 566, 1929.

Digitized by Google

schriebene die kontinuierliche Gewinnung von Präparaten in guter Ausbeute. An Stelle des Verschlußdeckels c in Fig. 6a ist hier ein gut eingeschliffener Metallkonus c (Eisen) verwendet. Dieser Konus trägt die verschiebbare Zange d, die durch den unterteilten Konus l in Verbindung mit der Überwurfmutter m festgeklemmt und nach außen abgedichtet wird. Der Konus l besteht aus 10 geschlitzten, 1 mm starken Messingscheiben, die so aufeinander gelegt werden, daß die Schlitze gegeneinander versetzt sind. Die Scheiben können durch m fest zusammengepreßt werden. Beim Festklemmen von p durch die Mutter f wird gleichzeitig der Gummikonus g zusammengedrückt und dadurch die Klemmvorrichtung k abgedichtet. Sämtliche Metallteile des Apparates sind stark vernickelt. Zur Entnahme des Radiums $B+C$-Präparates nimmt man den Konus c heraus, verschließt aber sofort das Gefäß wieder mit einem bereit gehaltenen, besonders hierfür angefertigten einfachen Verschlußkonus. Man kann dann in Ruhe das Präparat aus der Zange nehmen, einen neuen Draht usw. einspannen, die Konusse wieder umwechseln und etwa nach 3—4 Stunden ein ebenso starkes Präparat entnehmen. Dies kann man beliebig oft wiederholen. Besorgt man das Auswechseln der beiden Konusse rasch genug, so ist der Verlust an Emanation durch die verhältnismäßig kleine und vor äußeren Luftströmungen geschützte Öffnung fast unmerklich.

Die Ausbeute, d. h. die Stärke des erhaltenen aktiven Niederschlags im Verhältnis zur Stärke des Ausgangspräparates ist natürlich vom Emaniervermögen des benutzten Trockenpräparates abhängig. Unter Berücksichtigung des jeweiligen Emaniervermögens beträgt die Ausbeute bei den Thorium $B+C$-Präparaten (Apparat Fig. 6a) für einen dünnen Draht oder kleinen Pilz etwa 35—55 Proz., für eine größere Folie etwa 75 Proz. Bei den Radium $B+C$-Präparaten (Apparat Fig. 6b) liegen die Verhältnisse etwas ungünstiger.

Die Durchkonstruierung der vorstehend beschriebenen Hilfsmittel haben im wesentlichen der Techniker der Abteilung, Herr R. Zauner, und der Mechanikermeister der Institutswerkstätte, Herr L. Gille, ausgeführt. Für ihre ausgezeichnete Mitarbeit möchten wir ihnen auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut f. Chemie, Abt. Hahn-Meitner.

(Eingegangen 17. Aug. 1929.)

Über die statistische Begründung der Langmuirschen Adsorptionsformel.

Von Kuleshchandra Kar und Ashutosh Ganguli.

Vor langem hat Langmuir[1]) auf rein kinetischem Wege die folgende Adsorptionsformel abgeleitet

$$c = \frac{k_1 \eta}{1 - \eta\beta}, \tag{1}$$

wo c die Volumkonzentration, η die Oberflächenkonzentration, β und k_1 zwei Konstanten sind. In neuerer Zeit hat Volmer[2]) mit Hilfe des Gibbs-Thomsonschen thermodynamischen Gesetzes der Erniedrigung der Oberflächenspannung und der statistischen Formel

$$\pi(\Omega - \beta) = RT \tag{2}$$

die allgemeine Adsorptionsformel

$$c = \frac{k_1 \eta}{1 - \eta\beta} e^{\frac{\eta\beta}{1-\eta\beta}} \tag{3}$$

abgeleitet, die zu der folgenden einfachen Annäherungsformel führt

$$c = \frac{k_1 \eta}{1 - 2\eta\beta}. \tag{4}$$

Es ist bemerkenswert, daß die Gl. (4) mit der Gl. (1) übereinstimmt wenn das Volmersche 2β gleich ist dem Langmuirschen β. Ferner ist die physikalische Bedeutung vom Volmerschen β klar nach der zweidimensionalen van der Waalsschen Gl. (2). Die Konstante k_1 in Gl. (1) kann theoretisch bestimmt werden durch die auf statistischem Wege erhaltene S. C. Karsche[3]) Formel,

$$k_1 = \frac{(2\pi m k T)^{\frac{1}{2}}}{h} e^{-\frac{\alpha}{kT}}, \tag{5}$$

wo m die Masse der Moleküle, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, h die Plancksche Konstante und α das Adsorptionspotential pro Molekül, bedeutet.

In dieser Arbeit erhalten wir die oben erwähnte Gl. (5) nach der Gibbsschen Statistik und zeigen, daß sie auch experimentell bestätigt wird.

Wir stellen uns vor, daß sich die adsorbierten und unadsorbierten Substanzen im statistischen Gleichgewicht befinden. So haben wir nach

1) Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1165, 1915 u. ff., auch Reichinstein, Zeitschr. f. Elektrochem. **21**, 360, 1915.

2) Volmer, Zeitschr. f. phys. Chem. **115**, 253, 1925.

3) S. C. Kar, Physik. Zeitschr. **26**, 615, 1925.

Digitized by Google

Tabelle I.

Gase in festem Kohlenstoff.

Substanzen	Adsorptionswärme g-cal	Sublimationswärme g-cal	Adsorptionspotential (max.) g-cal
Argon	3,636	4,180	4,100 (H)
Stickstoff	3,686	—	4,320 (H), 4450 (T)
Kohlenoxyd	3,416	3,715	4840 (H)
Kohlensäure	7300	6100	6100 (H), 5700 (R), 4400 (P)
Ammoniak	7200	7120	7180 (H), 4800 (R), 8600 (P)
Methan	—	—	5320 (H)
Äthylen	—	—	7100 (H)
Schweflige Säure (SO_2)	10,450	11,790	5350 (T)

H = Homfray; T = Titthoff; R = Richardson; P = Patrick.

Tabelle II.

Substanzen	Temp. °C	Benutzte Q g-cal	k_1 berechnet	k_1 beobachtet	Beobachter	
Argon	− 78	4100	$6{,}929 \times 10^3$	$3{,}326 \times 10^3$	Homfray	Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 129, 687, 1910.
Kohlenoxyd	0	4840	$6{,}425 \times 10^4$	$3{,}682 \times 10^4$	,,	
	20	4840	$15{,}67 \times 10^4$	$7{,}868 \times 10^4$	,,	
	− 33,6	4840	$1{,}761 \times 10^4$	$1{,}689 \times 10^5$	,,	
	− 33,6	3,715	$1{,}857 \times 10^5$	$1{,}689 \times 10^5$	,,	
Kohlensäure	0	6100	$7{,}745 \times 10^3$	$9{,}208 \times 10^3$	,,	
	0	6100	$7{,}745 \times 10^3$	$7{,}930 \times 10^3$	Richardson	Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 828, 1917.
	30	6100	$2{,}484 \times 10^4$	$1{,}869 \times 10^4$	,,	
	− 30	6100	$1{,}848 \times 10^3$	$11{,}22 \times 10^3$	,,	
Stickstoff	0	4320	$2{,}042 \times 10^5$	$2{,}885 \times 10^5$	Homfray	
	− 182,5	4320	$2{,}749 \times 10^{-3}$	$2{,}23 \times 10^2$	Claude	Compt. rend. **158**, 861, 1914.
	− 185°	3,686	$2{,}897 \times 10^{-1}$		,,	
Ammoniak	0	7,180	$6{,}645 \times 10^4$	$40{,}51 \times 10^3$	Titoff	Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 641, 1910.
	80	7,180	$1{,}539 \times 10^4$	$4{,}921 \times 10^3$	,,	
	− 23,5	7,180	$1{,}815 \times 10^2$	$1{,}044 \times 10^3$	,,	
Methan	0	5320	$2{,}384 \times 10^4$	$1{,}463 \times 10^4$	Homfray	
	100°	5320	$3{,}734 \times 10^5$	$1{,}969 \times 10^5$	,,	
	− 33°	5320	$5{,}906 \times 10^3$	$6{,}603 \times 10^4$	,,	
Äthylen	20°	7100	$2{,}002 \times 10^3$	$5{,}193 \times 10^3$	,,	

Gibbs, wenn wir den 6-dimensionalen Phasenraum betrachten,

$$N_1 = N \int e^{\frac{\psi - u}{kT}} \triangle \tau_p \cdot \triangle \tau_q , \qquad (6)$$

wo N_1 die Zahl der nicht adsorbierten Moleküle, N die Gesamtzahl der adsorbierten und freien Moleküle, ψ die freie Energie pro Molekül, $\triangle \tau_p$ den elementaren Impulsraum und $\triangle \tau_q$ den entsprechenden Lagenraum bedeutet. Nun haben wir $\triangle \tau_p = 2\pi (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot u^{\frac{1}{2}} du$ und $\int \triangle \tau_q = V$. Also nach Integration von Gl. (6) zwischen o und ∞ haben wir

$$N_1 = N e^{\frac{\psi}{kT}} \cdot V \cdot (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}} . \qquad (7)$$

Wir möchten hier bemerken, daß in Gl. (6) $\triangle \tau_p = \triangle p_x \triangle p_y \triangle p_z$ und $\triangle \tau_q = \triangle x \cdot \triangle y \cdot \triangle z$ ist und der kleinste Wert von $\triangle p_z \cdot \triangle z$, h ist nach Planck. Nimmt man daher an, daß für die adsorbierten Moleküle $\triangle p_z \cdot \triangle z = \varrho$ (konst.) ist, wo ϱ gleich $n\,h$ und z senkrecht zu der adsorbierenden Oberfläche ist, so hat man für die Zahl der adsorbierten Moleküle nach Gl. (6)

$$N_2 = N \cdot \varrho \cdot \int e^{\frac{\psi - (u - \alpha)}{kT}} \cdot \triangle \tau_p \cdot \triangle \tau_q , \qquad (8)$$

wo $\triangle \tau_p = \triangle p_x \triangle p_y = 2\pi m \triangle u$ und $\alpha =$ das Adsorptionspotential pro Molekül. Machen wir die zweidimensionale van der Waalssche Volumkorrektion wie in Gl. (2), so haben wir $\int \triangle \tau_q = \Omega - \beta$, wo $\Omega =$ die ganze Oberfläche ist. Folgt daraus nach Integration von Gl. (8)

$$N_2 = N \cdot \varrho \cdot (\Omega - \beta) e^{\frac{\psi}{kT}} \cdot e^{\frac{\alpha}{kT}} \cdot (2\pi m k T). \qquad (9)$$

Fragen wir nun nach dem Volumen- bzw. Flächenbedarf derselben Anzahl der Moleküle in zwei Zuständen, so ist $N_1 = N_2$; damit folgt

Digitized by Google

leicht aus Gl. (7) und (9)

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{\eta} - \beta = k_1 \cdot \frac{1}{c}, \\ &\text{wo} \\ &k_1 = \frac{(2\pi m k T)^{\frac{1}{2}}}{\varrho} \cdot e^{-\frac{a}{kT}}, \\ &\Omega = \frac{1}{\eta} \quad \text{und} \quad V = \frac{1}{c}. \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

Dies ist die Gleichung von Langmuir und Kar (siehe Gl. (1) und (5)). Sie stimmt aber nicht mit der Volmerschen Näherungsgleichung (4) überein.

Wir bemerken nun, daß für eine monomolekulare Adsorptionsschicht die Konstante ϱ in Gl. (10) gleich h (Plancksche Konstante) ist. Demgemäß haben wir

$$k_1 = \frac{(2\pi M R T)^{\frac{1}{2}}}{N h} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \qquad (11)$$

wo N = Avogadrosche Zahl, M = Molekulargewicht, R = Gaskonstante und Q = Adsorptionspotential oder Adsorptionswärme pro Mol.

Nun wollen wir die folgende Hypothese aufstellen: wenn ein fester Stoff ein Gas adsorbiert, so geht das adsorbierte Gas in den festen Zustand über. Nach dieser Annahme soll also die Adsorptionswärme sowie das von Polanyi[1]) gemessene maximale Adsorptionspotential gleich der Sublimationswärme[2]) zu setzen sein. Die umstehende Tabelle I[3]) bestätigt in auffallender Weise diese Vorstellung.

In Tab. II werden die theoretischen und experimentellen Werte der Langmuir-Karschen Konstante k_1 gegeben, und in der vierten Spalte der Tabelle die benutzten Werte von Q.

Es ist bemerkenswert, daß die experimentellen Daten in Tab. II das Langmuir-Karsche Adsorptionsgesetz innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der verfügbaren Messungen bei gewöhnlicher Temperatur sehr befriedigend erfüllen müssen. Die Abweichungen im Gebiet niedriger Temperatur sind aber beträchtlich. Es liegt nach unserer Ansicht aber daran, daß die Adsorptionswärmen in jenem Gebiet nicht bekannt sind, und für die obigen Rechnungen also notwendigerweise die verfügbaren auf gewöhnliches Temperaturgebiet sich beziehenden Werte von Q benutzt werden müssen.

1) Polanyi, Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 370, 1920.

2) Nach Lowry und Omstead wird dies gezeigt für eine monomolekulare Adsorptionsschicht. Journ. Phys. Chem. 1927.

3) Gesammelt von Mellor, Treatise on Inorganic Chemistry; Freundlich, Capillary chemistry (Eng. Ed.) 1926 und Berenyi, Zeitschr. f. phys. Chem. **94**, 625, 1920.

Am Schluß wollen wir bemerken, daß die Methode Volmers unrichtig ist, da er teilweise die thermodynamische und teilweise die statistische Methode benutzt hat.

Kalkutta, Indien, Physikalisches Laboratorium, Presidency College, April 1929.

(Eingegangen 28. April 1929.)

Über eine Anwendung der Quantentheorie zur Leuchtenerscheinung am Karborundumdetektor.

Von O. W. Lossew.

Bei der Beschreibung von Erscheinungen, die man mit dem leuchtenden Karborundumdetektor[1]) beobachtet, wurde erwähnt, daß zwei verschiedene Arten von Leuchten „I" und „II" am Karborundumkontakt zu unterscheiden sind. Das Spektrum von „Leuchten I" (sowohl als auch von „Leuchten II") ist kontinuierlich[2]).

Es kann vorausgesetzt werden, daß Leuchten I des Karborundumkontakts rein elektronischen Prozessen zu verdanken ist[2]). Wir wollen annehmen, daß die Elektronen die Potentialdifferenz der aktiven Kontaktstelle V_a durchlaufen; dann wird die maximale Frequenz ν_{max} der ausgesandten Strahlen durch die Formel

$$\nu_{max} = \frac{V_a \cdot e}{h}$$

bestimmt. Es ist völlig analog dem Falle der Röntgenstrahlen des kontinuierlichen Spektrums, für welche das bekannte Gesetz, das von W. Duane und F. L. Hunt[3]) festgestellt wurde, erfüllt ist.

Die Spektrogramme von Leuchten I auf Fig. 1, 2 und 3 und die Charakteristiken ihnen entsprechender leuchtender Punkte des Karborundumdetektors auf Fig. 4, 5 und 6, zeigen, wie weit die oben erwähnten Voraussetzungen als bestätigt gelten können (anstatt ν_{max} sind die Werte $\lambda_{min} = \frac{C}{\nu_{max}}$ angegeben). Die Zahlwerte von λ_{min} auf Fig. 1, 2 und 3 wurden nach aus-

1) Lossew. Russ. Zeitschr. „Telegrafia i Telefonia bez prowodow" („TiTbp") **44**, 485, 1927; Phil. Mag. **6**, 1024, 1928; auch „TiTbp" **18**, 61, 1923; **26**, 403, 1924; Wireless World and R. R. **271**, 93, 1924; Zeitschr. f. Fernmeldetechnik **7**, 97, 1926. Siehe auch F. Regler, Physik. Zeitschr. **29**, 429, 1928.

2) TiTbp; Phil. Mag., l. c.

3) W. Duane and F. L. Hunt, Phys. Rev. (2) **6**, 166, 1916; siehe auch H. A. Kramers, Phil. Mag. **46**, 836, 1923; **47**, 785, 1924.

Digitized by Google

NN der Beobachtungen	Potentialdifferenz V an den Detektorklemmen, Stromstärke J durch den Kontakt	λ_{min} beobachtet (siehe Fig. 1, 2, 3)	V_a beobachtet (siehe Fig. 4, 5, 6)	V_a berechnet entsprechend der beobachteten λ_{min}; $\left(V_a = \frac{h\nu_{max}}{e} = \frac{hC}{\lambda_{min} e}\right)$
	Leuchtender Punkt Nr. 1 (Fig. 1 u. 4):			
1	bei $V = 19{,}8$ Volt; $J = 68$ mA	3200 Å	4,7 Volt	3,85 Volt
2	bei $V = 10$ Volt; $J = 8$ mA	3400 Å	3,8 ,,	3,63 ,,
	Leuchtender Punkt Nr. 2 (Fig. 2 u. 5):			
3	bei $V = 14{,}6$ Volt; $J = 115$ mA	3900 Å	3,5 ,,	3,16 ,,
4	bei $V = 10{,}5$ Volt; $J = 38$ mA	3900 Å	3,2 ,,	3,16 ,,
5	bei $V = 8$ Volt; $J = 12{,}7$ mA	3900 Å	3,2 ,,	3,16 ,,
	Leuchtender Punkt Nr. 3 (Fig. 3 u. 6):			
6	bei $V = 20$ Volt; $J = 50$ mA	3900 Å	3,2 ,,	3,16 ,,
7	bei $V = 17$ Volt; $J = 30{,}2$ mA	3900 Å	3,2 ,,	3,16 ,,
8	bei $V = 12$ Volt; $J = 10$ mA	3900 Å	3,1 ,,	3,16 ,,

führlichem Studieren der Negative der angegebenen Spektrogramme (Spektrogrammnegative) festgestellt. Der besseren Übersichtlichkeit wegen werden hier die Zahlwerte aus Fig. 1—6 in der obigen Tabelle nebeneinander gestellt.

Bei größeren Stromstärken J (Beobachtungen 1 und 3 aus der Tabelle) tritt eine Differenz zwischen den Werten auf (von V_a beobachtet gegen V_a berechnet, s. die Tabelle). Das kann dadurch erklärt werden, daß bei großen Stromstärken die Stromstärke J sich während der Charakteristikaufnahme etwas mit der Zeit ändert, infolge allmählicher Erwärmung der Kristalldicke

Fig. 1. Spektrogramm vom Leuchtenden Punkte *N* 1.
A—bei $V = 19{,}8$ Volt; $I = 68$ mA; Expositionszeit = 120 Min. $\lambda_{min} = 3200$ Å.
B—bei $V = 10$ Volt; $I = 8$ mA; Expositionszeit = 120 Min. $\lambda_{min} = 3400$ Å.
C—bei denselben Umständen wie A, aber bei geringerer Expositionszeit.

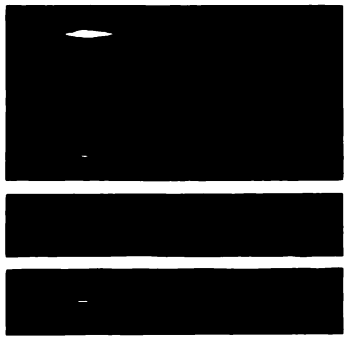


Fig. 2. Spektrogramme vom Leuchtenden Punkte *N* 2.
A—bei $V = 14{,}6$ Volt; $I = 115$ mA; Expositionszeit = 60 Min. $\lambda_{min} = 3900$ Å.
B—bei $V = 10{,}5$ Volt; $I = 38$ mA; Expositionszeit = 120 Min. $\lambda_{min} = 3900$ Å.
C—bei $V = 8$ Volt; $I = 12{,}7$ mA; Expositionszeit = 150 Min. $\lambda_{min} = 3900$ Å.
D—bei denselben Umständen wie A aber bei geringerer Expositionszeit.

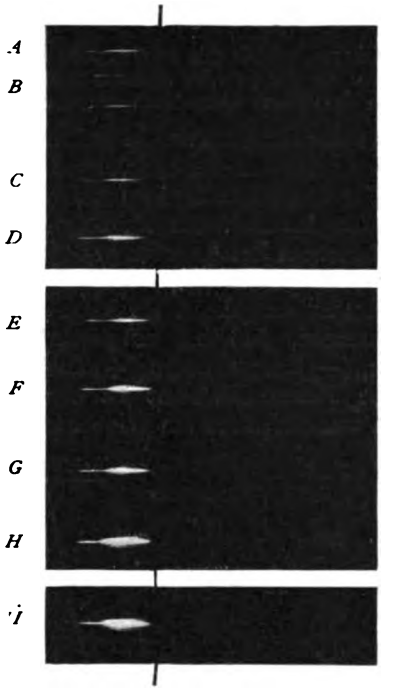


Fig. 3. Spektrogramme vom Leuchtenden Punkte *N* 3.
(Mit photographischen Platten mit größerer Empfindlichkeit, als in Fig. 1 und 2.)
A—bei $V = 17$ Volt; $I = 30{,}2$ mA; Expositionszeit = 5 Min. $\lambda_{min} = 3900$ Å.
B—bei $V = 17$ Volt; $I = 30{,}2$ mA; Expositionszeit = 1 Min. $\lambda_{min} = 3900$ A.
C—bei $V = 17$ Volt; $I = 30{,}2$ mA; Expositiouszett 2,5 Min. $\lambda_{min} = 3900$ Å.
D—bei $V = 17$ Volt; $I = 30{,}2$ mA; Expositionszeit = 11 Min. $\lambda_{min} = 3900$ Å.
E—bei $V = 12$ Volt; $I = 10$ mA; Expositionszeit = 100 Min. $\lambda_{min} = 3900$ Å.
F—bei $V = 17$ Volt; $I = 30{,}2$ mA; Expositionszeit = 20 Min. $\lambda_{min} = 3900$ Å.
G—bei $V = 20$ Volt; $I = 50$ mA; Expositionszeit = 8 Min. $\lambda_{min} = 3900$ Å.
H—bei $V = 20$ Volt; $I = 50$ mA; Expositionszeit = 25 Min. $\lambda_{min} = 3900$ Å.
J—bei $V = 17$ Volt; $I = 30{,}2$ mA; Expositionszeit 100 Min. $\lambda_{min} = 3900$ Å.

Digitized by Google

durch Joulesche Wärme (Karborundum hat bei rein elektronischer Leitungsfähigkeit einen negativen Temperaturkoeffizient des Widerstandes[1])). Während der Charakteristikaufnahme konnten durch diesen Umstand manche Fehler entstehen. Im Falle von Fig. 3 und 6 wurde diese

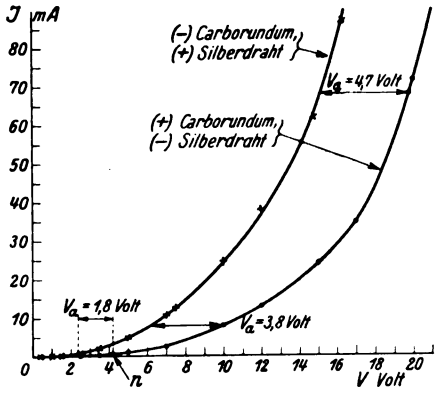


Fig. 4. Charakteristik des leuchtenden Punktes N 1 (beide Äste — der positive und der negative — sind in demselben Quadrante dargestellt).

Änderung der Stromstärke in Betracht gezogen und, wie es aus den Beobachtungen 6, 7 und 8 der Tabelle zu ersehen ist, stimmt das berechnete V_a mit dem beobachteten V_a überein.

Das Leuchten findet nur im Falle jener Stromrichtung statt, welcher „(+) Karborundum, (—) Kontaktdraht" entspricht. Es kann also vorausgesetzt werden, daß bei umgekehrter Stromrichtung:„(—) Karborundum, (+) Kontaktdraht", die ganze Potentialdifferenz an den Detektorklemmen ausschließlich am Widerstand der Kri-

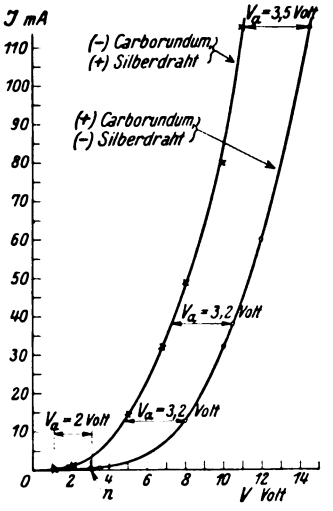


Fig 5. Charakteristik des leuchtenden Punktes N 2 (beide Äste — der positive und der negative — sind in demselben Quadrante dargestellt).

1) TiTbp **26**, 403, 1924; Phil. Mag., l. c.; E. Friederich, Zeitschr. f. Phys. **31**, 814, 1925; siehe auch K. Sixtus, Zeitschr. f. Techn. Phys. **8**, 70, 1928.

stalldicke liegt. Dadurch wird V_a, so wie es auf Fig. 4, 5 und 6 gezeigt ist, bestimmt. Folglich existiert ein direkter Zusammenhang zwischen dem Prozeß des Leuchtens und der Möglichkeit der Gleichrichterwirkung des Kontaktes, der in früheren Beobachtungen erwähnt wurde[1]).

Der Deformationseinfluß der Thermo EMK kann hier auftreten, er kann jedoch vernachlässigt werden; der Wert der Thermo EMK soll für unsere Fälle beim Karborundumkontakte sehr klein im Vergleich mit den obenerwähnten Werten V_a sein (siehe TiTbp Nr. 44, S. 492, 1927).

Der Spektrograph und die Linse, die das Leuchtbild auf den Spalt des Spektrographen projizierte, waren aus Quarz.

Auf Fig. 4, 5 und 6 (Zeichen n) sind auch die Punkte bezeichnet, bei denen die Strahlung sichtbar wird: $V_a = 1{,}8$ Volt (Fig. 4) entspricht $\lambda_{min} = 6860$ Å; $V_a = 2$ Volt (Fig. 5) entspricht $\lambda_{min} = 6170$ Å; $V_a = 1{,}9$ Volt (Fig. 6) entspricht $\lambda_{min} = 6490$ Å. Die Anwendung des Auges als Indikator bringt selbstverständlich ein subjektives Element in die Beobachtung. Bei so geringer Intensität der Leuchterscheinung (welche den schwachen Strömen „des Anfangs der Cha-

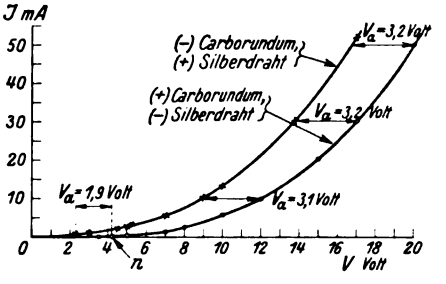


Fig. 6. Charakteristik des leuchtenden Punktes N 3 (beide Äste — der positive und der negative — sind in demselben Quadrante dargestellt).

rakteristik" entspricht) kann man diese Werte von λ_{min} für genügend übereinstimmend mit 7600 Å halten — dem Werte, der gewöhnlich für die größte mit dem Auge sichtbare Wellenlänge angenommen wird. Also sind diese Beobachtungen in voller Übereinstimmung mit den Spektrographbeobachtungen.

Um das Auge während dieser Beobachtungen empfindlicher zu machen, wurde es vorher während 30 Minuten in Dunkelheit gehalten.

Es ist zu bemerken, daß das Auge bei so kleiner Intensität des Leuchtens (bei „Strömen am Anfang der Charakteristik schwächer als 3 mA") schon nicht imstande ist die Farbe des Leuchtens zu unterscheiden. Deswegen kann das Auge die Änderung der Farbe von Leuchten I bei Änderung der Potentialdifferenz V an den Detektorklemmen nicht bemerken; dieser Um-

1) Lossew, TiTbp; Phil. Mag., l. c.

Digitized by Google

stand wurde in früheren Beobachtungen erwähnt[1]). Und bei stärkeren Strömen ($J >$ ca. 3 mA), wie es aus Fig. 4, 5 und 6 zu ersehen ist, ändert sich der Wert V_a bei der Änderung von V fast nicht.

Es ist von Interesse zu erwähnen, daß an Karborundumkristallen Tribolumineszenz beobachtet werden kann, welche an das Detektorleuchten erinnert.

Über Leuchten II und einige optische Eigenschaften des Karborundums wird zweckmäßig in einer späteren Mitteilung zu berichten sein.

Der Verf. ist den Herren Akademiker A. F. Joffée, W. N. Kondratieff und Prof. L. N. Saltykow für wertvolle Ratschläge und die liebenswürdige Bereitstellung des Spektrographs, den Herren Prof. M. A. Bontsch-Bruewitsch, Prof. W. K. Lebedinsky und Prof. B. A. Ostroumoff für wertvolle Ratschläge und förderndes Interesse zu seiner Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Die Strahlung des „Leuchtens I" des leuchtenden Detektors kann als Röntgenstrahlung eines kontinuierlichen Spektrums betrachtet werden; es wird auf den direkten Zusammenhang zwischen dem Prozeß der Strahlenerzeugung und der Möglichkeit der Gleichrichterwirkung des Detektors hingewiesen.

1) TiTbp; Phil. Mag., l. c.

Leningrad, Central Radiolaboratorium, Trust Elektroswiaz.

(Eingegangen 1. Mai 1929.)

Die quantifizierte Rotation des Thalliumatoms.

Von Ramón G. Loyarte.

1. Allgemeines. In zwei früheren Arbeiten[1]) haben wir das Vorhandensein einer quantifizierten Rotation im Quecksilberatom mitgeteilt. Dieser Rotation sind die kritischen Potentiale des Quecksilbers zuzuschreiben, welche vermittelst der Methode des Zusammenprallens mit Elektronen von Frank und Einsporn, Loyarte, Jarvis und Pavlov und von Sueva beobachtet wurden und keinen Quantensprüngen der leuchtenden Elektronen entsprechen, wie auch eine große Zahl der optischen Linien, welche bisher nicht klassifiziert wurden.

Hier muß notgedrungener Weise ein ganz allgemeines Phänomen vorliegen. Aus bekannten Gründen ist es praktisch sehr schwierig, wenn nicht unmöglich, vermittelst der Methode, welche im Zusammenprallen mit Elektronen besteht, das kritische Potential aufzusuchen, welches dem Rotationssprung vom Niveau $n = 0$ zum Niveau $n = 1$ usw. oder dem Sprung der kombinierten Potentiale entspricht, wenn es sich nämlich um Elemente handelt, deren Dampfspannung nur bei sehr hoher Temperatur genügend hoch ist. Natürlich könnte durch eine systematische Untersuchung der Emissionsspektren die Wellenzahl festgestellt werden, welche den Rotationssprüngen entspricht, aber diese Methode würde lang und mühsam sein.

2. Die Absorptionslinien, welche in der Emission erscheinen und nicht zu den Serien gehören. In unserer letzten Studie, welche sich auf das Quecksilberatom bezieht, erklärten wir das Auftreten von Atomen, welche bei gewöhnlicher Temperatur eine quantifizierte Rotation aufweisen, auf zweierlei Weise: nach der einen durch Absorption der Photonen, welche den Frequenzen der Rotationssprünge entsprechen; hierdurch kamen wir auf den Gedanken, daß vielleicht diejenigen optischen Linien, welche bei Absorption und bei Emission auftreten, welche nicht zu den Serien gehören und notwendigerweise Quantensprüngen entsprechen müssen, welche von den tiefsten Niveaus ausgehen, bei der Absorption von solchen Photonen zustande kommen, deren Frequenz derjenigen gleich ist, welche den gleichzeitigen Sprüngen der leuchtenden Elektronen und der Rotation entspricht.

3. Das Thalliumatom. In unserer vor einiger Zeit erschienenen Arbeit[1]) über die Absorptionsspektren des Thallium zwischen 7000 und 1850 Å.-E. findet man drei Absorptionslinien, welche ebenfalls zum Emissionsspektrum gehören und nicht klassifiziert sind. Zweien derselben, nämlich 2288,07 und 2139,4, entsprechen die Wellenzahlen 43 690 und 46 729,9, welche ungefähr um 7571,8 von den Wellenzahlen der Linien $2\,^2P_{1/2} - 3\,^2D_{1/2} = 2767{,}87$ und $2\,^2P_{1/2} - 7\,^2D_{1/2} = 2552{,}98$ abweichen, die von Sprüngen herstammen, welche vom Niveau $2\,^2P_{1/2}$, dem tiefsten des Thalliumatoms, ausgehen. Diese Tatsache ließ uns vermuten, daß 7571,8 die Wellenzahl ist, welche dem Rotationssprung vom Niveau $n = 0$ zum Niveau $n = 1$ entspricht.

Die folgende Tabelle zeigt deutlich, daß diese Vermutung durch die Tatsachen bestätigt wird.

Die Tabellen der Emissionsspektren des Thallium haben in der sichtbaren Region des Spektrums nicht übermäßig viel Linien. Carroll gibt andererseits innerhalb einer verhältnismäßig

1) Loyarte, Quantenrotation des Quecksilberatoms. Diese Zeitschr. **28**, 904, 1927. — „Über eine neue Form quantifizierter Energie im Quecksilberatom", diese Zeitschr. **30**, 678, 1929.

1) Loyarte et Williams, Le Spectre d'absorbtion de la vapeur de Thallium entre 7000 et 1850 Å. „Le Journal de Physique et Le Radium", IX, p. 121, 1928.

Digitized by Google

Tabelle I. $\Delta\nu = 7571{,}8$ in Wellenzahlen.

Linien	Kombination	Berechnete Wellenzahl ν_c	Berechnete Wellenlänge λ_c	Beobachtete Wellenlänge λ_o	Beobachter
$2\,^2P_{1/2} - 3\,^2D_{3/2}$ $\lambda = 2767{,}87$ $\nu = 36118{,}2$	$2\,^2P_{1/2} - 3\,^2D_{3/2} + \Delta\nu$	43690	2288,15	2288,07	Eder u. Valenta □Erscheinen in Absorption u. in Emission
$2\,^2P_{3/2} - 7\,^2D_{3/2}$ $\lambda = 2552{,}98$ $\nu = 39158{,}2$	$2\,^2P_{3/2} - 7\,^2D_{3/2} + \Delta\nu$	46729,9	2139,3	2139,44	Eder u. Valenta
$2\,^2P_{1/2} - 5\,^2D_{3/2}$ $\lambda = 2237{,}84$ $\nu = 44672$	$2\,^2P_{1/2} - 5\,^2D_{3/2} + \Delta\nu$	52243,8	1913,45	1913 ?	Carroll
$2\,^2P_{1/2} - 6\,^2D_{3/2}$ $\lambda = 2168{,}61$ $\nu = 46098$	$2\,^2P_{1/2} - 6\,^2D_{3/2} + \Delta\nu$	53669,8	1862,7	1862,7	Eder u. Valenta
$2\,^2P_{1/2} - 7\,^2D_{3/2}$ $\lambda = 2129{,}33$ $\nu = 46948{,}1$	$2\,^2P_{1/2} - 7\,^2D_{3/2} - \Delta\nu$ $+ \Delta\nu$	39376,3 54519,9	2538,8 1834,2*	2538,9 1834,3*	Carroll Carroll *vac.
$2\,^2P_{3/2} - 8\,^2D_{3/2}$ $\lambda = 2105$ $\nu = 47491$	$2\,^2P_{3/2} - 8\,^2D_{3/2} - \Delta\nu$	39919,2	2504,3	2504,33	Carroll
$2\,^2P_{3/2} - 13\,^2D_{3/2}$ $\lambda = 2449{,}49$ $\nu = 40812{,}5$	$2\,^2P_{3/2} - 13\,^2D_{3/2} + \Delta\nu$	48384,3	2066,1	2066,4 *u*	Carroll *u* unscharf
$2\,^2P_{3/2} - 11\,^2D_{3/2}$ $\lambda = 2465{,}46$ $\nu = 40548$	$2\,^2P_{3/2} - 11\,^2D_{3/2} - \Delta\nu$	32976,2	3031,6	3031,55 *u*	Carroll
$2\,^2P_{3/2} - 14\,^2D_{3/2}$ $\lambda = 2443{,}92$ $\nu = 40905{,}8$	$2\,^2P_{3/2} - 14\,^2D_{3/2} + \Delta\nu$ $- \Delta\nu$	48477,6 33334	2062,2 2991,1	2062,5 *u* 2999,3	Carroll Carroll
$2\,^2P_{3/2} - 11\,^2D_{5/2}$ $\lambda = 2069{,}1$ $\nu = 48315$	$2\,^2P_{3/2} - 11\,^2D_{5/2} + \Delta\nu$	55886,8	1789,3*	1789,6*	Carroll
$2\,^2P_{1/2} - 11\,^2D_{3/2}$ $\lambda = 2069{,}2$ $\nu = 48312$	$2\,^2P_{1/2} - 11\,^2D_{3/2} - \Delta\nu$	40741	2453,79	2453,79	Serienlinie, es sind aber mehrere superponierte Linien. Siehe Fowler
$2\,^2P_{3/2} - 5\,^2S_{1/2}$ $\lambda = 2665{,}57$ $\nu = 37504{,}3$	$2\,^2P_{3/2} - 5\,^2S_{1/2} + \Delta\nu$ $- \Delta\nu$	45076,1 29932,5	2217,8 3339,9	?2217,1 *u* 3339,6	Carroll Carroll
$2\,^2P_{1/2} - 9\,^2S_{1/2}$ $\lambda = 2083{,}1$ $\nu = 47989{,}9$	$2\,^2P_{1/2} - 9\,^2S_{1/2} - \Delta\nu$	40418,1	2473,4	2473,2 *u*	Carroll
$2\,^2P_{3/2} - 10\,^2S_{1/2}$ $\lambda = 2073{,}3$ $\nu = 48240{,}2$	$2\,^2P_{1/2} - 10\,^2S_{1/2} - \Delta\nu$	40668,4	2458,2	2458,5	Carroll
$2\,^2P_{1/2} - 14\,^2S_{1/2}$ $\lambda = 2442{,}16$ $\nu = 40935$	$2\,^2P_{1/2} - 14\,^2S_{1/2} + \Delta\nu$	48506,8	2060,9	2061 *u*	Carroll
$2\,^2S_{1/2} - 6\,^2D_{3/2}$ $\lambda = 5093{,}28$ $\nu = 19628{,}2$	$2\,^2S_{1/2} - 6\,^2D_{3/2} + \Delta\nu$	27200	3675,3	3675,12 *u*	Carroll *u* unscharf
$\lambda = 6199{,}90$ $\nu = 16125$	$\nu - 1\nu$	8553,2	1,1688 μ	1,1690 μ	Paschen

Digitized by Google

großen Strecke (2900—6000) nur die intensiven Linien an, wenigstens in einer seiner Tabellen; die andere reicht nur bis 4272, während die uns interessierenden Linien gewöhnlich schwach sind.

Wenngleich die von uns erhaltenen Resultate einen endgültigen Schluß gestatten, wollen wir doch noch das Emissionsspektrum des Thallium mittelst einer besonders hergestellten Geißlerschen Röhre untersuchen.

4. Das Trägheitsmoment des Thalliumatoms. In der Annahme, daß die diskreten Werte der Rotationsenergie des Atoms dem freiachsigen Rotator der Wellenmechanik entsprechen, erhält man, wenn $\Delta\nu$ die Wellenzahl 7571,8 bezeichnet, welche dem Sprunge des Rotators vom Niveau $n = 0$ zum Niveau $n = 1$ entspricht:

$$c\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2 J}\,\mathrm{sec}^{-1}.$$

Hierbei ist c die Lichtgeschwindigkeit, h die Plancksche Konstante und J das Trägheitsmoment des Atoms.

Es ergibt sich also

$$\Delta\nu = \frac{55\cdot 3}{J}\,10^{-40}\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

Da ferner

$$\Delta\nu = 7571{,}8,$$

so ist $$J = 0{,}73\cdot 10^{-42}\,\mathrm{g/cm^2}.$$

In der Theorie des Magnetismus findet sich nun für die magnetische Suszeptibilität des Atoms die Formel[1])

$$\chi_A = -\frac{e^2}{6m^2}JN.$$

Hierbei ist $\frac{e}{m}$ die spezifische Ladung des Elektrons, N die Avogadrosche Zahl und J das Trägheitsmoment der Elektronen auf den Kern bezogen.

Wenn man nun das Trägheitsmoment der Elektronen einführt, welches auf eine Achse bezogen wird, die durch den Kern geht, so ergibt sich

$$\chi_A = -\frac{e^2}{4m^2}JN.$$

Nehmen wir den Wert

$$\chi_A = -49{,}1\times 10^{-6},$$

welcher dem Thallium im festen Zustande entspricht, so ergibt sich für J der Wert

$$J = 1{,}04\cdot 10^{-42}\,\mathrm{g/cm^2},$$

dessen Größenordnung der des oben abgeleiteten Wertes gleich ist.

Schlußfolgerungen.

1. Es wird dargelegt, daß die Emissionslinien des Thallium 2288,07 und 2139,4, welche in der Absorption erscheinen und nicht klassifiziert sind, einem Liniensysteme angehören, dessen Wellenzahl von der Wellenzahl der Serienlinien um 7571,8 abweicht.

2. Diese Erscheinung wird auf die Gleichzeitigkeit der zwischen den Quantenniveaus stattfindenden Sprünge der leuchtenden Elektronen und der Quantensprünge der Rotation des Atoms selber zurückgeführt.

3. Berechnet wird das Trägheitsmoment des Atoms und zwar auf eine Achse bezogen, welche durch den Schwerpunkt geht, wobei angenommen ist, daß die diskreten Energiewerte dem freiachsigen Rotator der Wellenmechanik entsprechen. Der erhaltene Wert zeigt gleiche Größenordnung wie das Trägheitsmoment der Elektronen bezogen auf eine Achse, welche durch den Kern geht; dieser wird mit der bekannten Formel aus der Elektronentheorie des Magnetismus berechnet, wobei für die atomare magnetische Suszeptibilität derjenige Wert angenommen wird, welcher dem Thallium in festem Zustande entspricht.

Instituto de Física de la Universidad de La Plata, Agosto de 1929.

(Eingegangen 5. September 1929.)

1) Z. B. bei E. C. Stoner, Magnetism and atomic structure, p. 264.

Zwei Apparate nach B. Macků.

Von Josef Zahradníček.

I. Ein neues Extensometer.

Zum Messen des Youngschen Elastizitätsmoduls von Drähten mittels des statischen Verfahrens kann vorteilhaft folgende Vorrichtung benutzt werden[1]): Zwei Stahldrähte, deren Elastizitätsmodul gemessen werden soll, sind in der Länge von etwa 75 cm zwischen zwei Paaren von Querstäbchen (a_1, b_1; a_2, b_2) 5,5 cm, 0,6 cm, 0,6 cm eingespannt (Fig. 1). In dem so entstandenen Rahmen ist der eigentliche Apparat zum Messen der kleinen Drahtverlängerungen befestigt. In der Kammer K, die mit einer dünnen Kautschukmembran überspannt ist, bewegt sich der Kolben Q. Oberhalb der Membran ist die Kammer mit Quecksilber gefüllt, das in die Kapillare vom Querschnitt q ragt — die Lichtweite etwa 1,5 mm. Die kleinen Bewegungen des Kolbens Q infolge der Längenveränderungen der Drähte sind im Verhältnisse Q/q in Bewegungen des Quecksilbermeniskus vergrößert (100- bis 200 mal). Mit der Kapillare ist ein Millimetermaßstab verbunden, auf dem man den Stand des Quecksilbermeniskus abliest.

1) B. Macků, V. Novák, F. Nachtikal, Základy praktické fysiky II, 90, Brünn 1927.

Digitized by Google

Der Apparat muß graduiert werden, was mit Hilfe einer Mikrometerschraube geschieht (Fig. 2). Mittels der Mikrometerschraube wird die Bewegung des Kolbens, auf der Skala dann die zugehörige Bewegung des Quecksilbermeniskus gemessen; der Stand des letzteren wird mit bloßem Auge oder mit einem Fernrohr abgelesen. Dann wird nach der Fig. 1 die ganze Vorrichtung zwischen die gemessenen Drähte eingespannt.

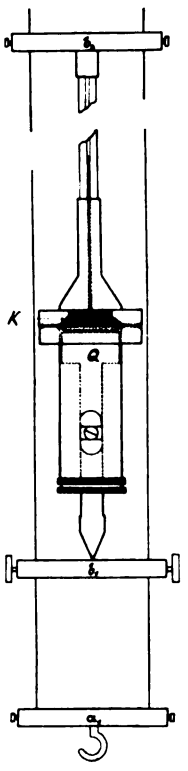


Fig. 1.

Bei der Berechnung von E muß man beachten, daß auf jeden der beiden Drähte von der ganzen Belastung nur eine Hälfte entfällt. Es ist also:

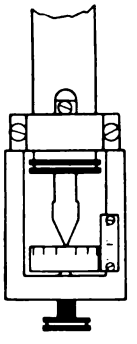


Fig. 2.

$$E = \frac{l}{\lambda} \cdot \frac{P}{2q}, \quad \lambda = \frac{1}{N} \cdot \Delta n,$$

wo $N = Q/q$ die Konstante des Apparates und Δn die durch die Belastung P verursachte Veränderung des Standes des Quecksilbermeniskus ist. Das Schema der ganzen Messung ist folgendes: Die Länge der Drähte $l = 67{,}35$ cm, ihr Durchmesser $2r = 0{,}0300_1$ cm (Mittel aus 10 Messungen), die Apparatenkonstante $N = 202{,}4$.

Messung der Konstante N.

Stand des Mikrometers mm	Stand des Apparates cm	Differenz cm auf $^1/_2$ mm
0,000	26,44	
0,250	21,52	
0,500	16,40	10,04
0,750	11,30	22
1,000	6,30	10
		Mittel 10,12
		$\ldots N = 202{,}4$

Die Dauerbelastung der Drähte (nebst der Schale) war 1 kg. Der Stand des Quecksilbermeniskus wurde bei wachsender und dann bei abnehmender Belastung abgelesen:

P kg	Belastung nimmt zu n_0	n_1	Δn	Belastung nimmt ab n_0	n_1	Δn	Mittel Δn
1	21,10	17,20	3,90	21,08	17,19	3,89	$3{,}89_5$
2	11	13,36	7,75	09	13,31	7,78	$7{,}76_5$
3	10	9,60	11,50	09	9,55	11,54	11,52
4	10	5,99	15,11	10	6,01	15,09	15,10
$\Sigma P = 10$							$\Sigma \Delta n = 38{,}28$

In die Formel führen wir ΣP und $\Sigma \Delta n$ ein; dabei muß aber die Belastung von einer Anfangsbelastung angefangen (1 kg plus Schalengewicht) so gerechnet werden, daß auch der Bodendruck der Quecksilbersäule in Rücksicht genommen wird. In unserem Falle bei einer Veränderung der Quecksilbersäule um $d_0 = 8{,}95$ cm betrug die Veränderung des Bodendruckes — mit einer Wage gemessen — $P_0 = 0{,}500$ kg. Die wirkende Kraft ist also im ganzen $P - \frac{P_0}{d_0} \Delta n$, oder

$$\Sigma P - \frac{P_0}{d_0} \Sigma \Delta n = 7{,}86_1 \text{ kg}.$$

Aus diesen Daten folgt der Wert des Elastizitätsmoduls

$$E = 1{,}94_1 \cdot 10^{12} \text{ abs. Einh.}$$

Zur Kontrolle wurde der Elastizitätsmodul desselben Drahtes auch dynamisch gemessen. Der Stahldraht — von derselben Rolle wie beim statischen Verfahren — von der Länge l, dem Durchmesser $2r$ ist an einem Ende geklemmt, am anderen mit einem Gewichte M beschwert. Die Periode der longitudinalen Schwingungen beträgt T sec. Der Elastizitätsmodul wird dann nach der Formel

$$E = \frac{4\pi^2}{T^2} \cdot \frac{l}{q} M$$

berechnet, wo M die Masse des Gewichtes — evtl. mit der Schale —, q der Querschnitt des Drahtes ist. Zwei von den ausgeführten Messungen sind in folgender Tabelle enthalten:

$2r$ cm	l cm	M g	T sec.	$E \cdot 10^{-12}$ abs. Einh.
$0{,}0300_7$	274,0	11426	$0{,}301_2$	$1{,}91_8$
$0{,}0300_0$	1355	8274	0,569	$1{,}93_4$

Digitized by Google

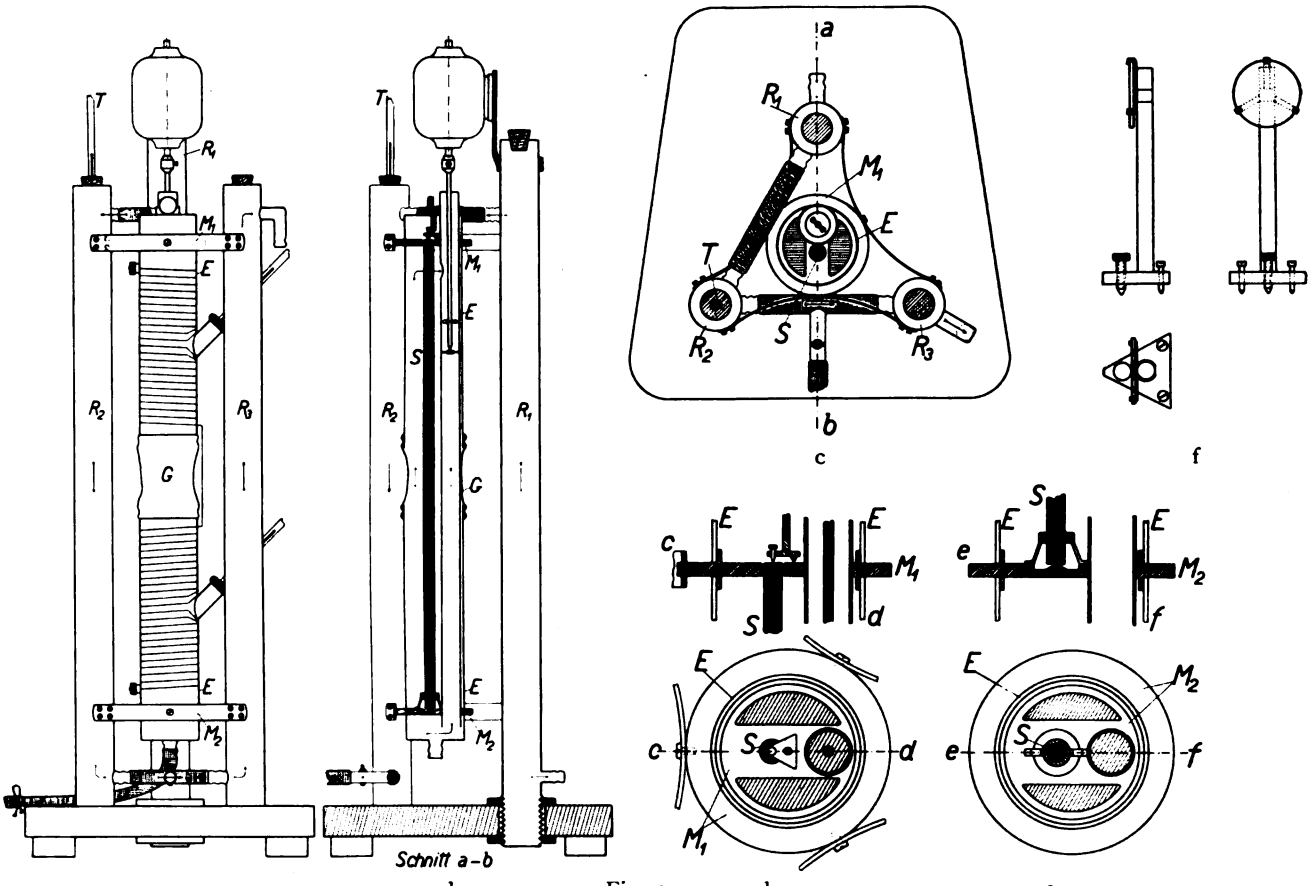


Fig. 3.

Der erste von diesen Versuchen wird im Laboratorium, der andere in einem Ventilationsraum des Hörsaales ausgeführt. Die Werte vom $E_{stat.}$ und $E_{dyn.}$ stimmen ziemlich gut miteinander überein.

II. Ein neuer Apparat zum Messen des Wärmeausdehnungskoeffizienten von Stäben.

Die bekannte Anordnung von Edelmann zum Messen des Wärmeausdehnungskoeffizienten von Stäben hat Prof. B. Macků folgendermaßen abgeändert: Drei vertikal stehende Eisenröhren R von 4,2 cm äußeren Durchmesser und 66 cm Länge sind miteinander zu einem Stativ verbunden, durch welches fortwährend von einem Rohre in das andere Wasser aus der Wasserleitung durchfließt. Mit diesem Röhrenstative sind im Abstande von etwa 50 cm voneinander zwei Messingkreisplatten M — 5 mm dick — verbunden, deren Abstand mit der Temperatur des Röhrenstatives konstant bleibt. An diese Kreisplatten sind vier Eisenröhrenstücke von 6 cm Durchmesser und 23,5 cm und 3 cm Länge angelötet, E. Diese beiden Röhren (26 cm Länge) sind miteinander durch eine ziemlich dünne Gummimembran G verbunden, so daß die Längenveränderung dieser Röhren infolge der Temperaturveränderung des Bades E auf die Entfernung der Platten M keinen Einfluß hat. Die Kreisplatten sind mit passenden Löchern versehen, wie es aus der Fig. 3 ersichtlich ist. In dem mittleren Gefäße E steht der zu messende Stab S, mit dem unteren Ende an die untere Kreisplatte gestützt, mit dem oberen geht er durch das Loch, das durch die Mitte der oberen Messingplatte führt, hindurch und drückt an einen von den drei Füßen eines kleinen Stativs, das einen Spiegel trägt. Zwei von den Stativspitzen stehen fest auf der oberen Kreisplatte. Fig. d—f.

Der Stab hat eine Länge von 50,0 cm bei 18° C und wird in dem elektrisch geheizten[1]) Wasserbade E etwa um 5° erwärmt. Zwei Thermometer in der oberen und unteren Hälfte des Bades zeigen die Temperatur des Stabes an. Das Bad wird mit einem kleinen Motor durchgemischt. Nach Erwärmung des Bades etwa um 5° wird der Motor ausgeschaltet und der Stand des Spiegels mit einem Fernrohr abgelesen — das Fernrohr ist

1) Zwei Heizspiralen sind aus Nichromdraht 0,3 mm Durchmesser gewickelt und bei 110 Volt parallel geschaltet, ca. 220 Watt.

Digitized by Google

mit einer vertikalen Skala versehen. So werden etwa zehn Messungen in einem Temperaturintervalle von 10^0 zu 50^0 ausgeführt.

Der Apparat wird mittels einer Mikrometerschraube graduiert. Bei unserem Apparat entsprechen der Verlängerung des Stabes um 0,1 mm — 29,6 mm auf der Skala bei einer Entfernung von 150 cm der Skala vom Spiegel. Als Beispiel führen wir einen Teil des Protokolls an:

Temperatur des Statives	Bades		Mittel	Stand des Spiegels	Stablänge
t_0	t_1	t_2	t	n cm	l_t cm
9,10	13,10	13,10	13,10	10,00	499,979
10	18,10	18,20	18,15	10,95	500,013
10	23,00	23,10	23,05	11,80	043
10	28,00	28,20	28,10	12,90	075
10	33,00	33,20	33,10	13,68	109
10	38,00	38,20	38,10	14,45	136
10	43,00	43,20	43,10	15,32	167
10	47,00	48,00	47,50	16,00	194

Die Messung wird in bekannter Weise berechnet: Der mittlere Wert des Wärmeausdehnungskoeffizienten für unseren Eisenstab ist

$$\beta = \frac{l_t - l_0}{l_0} \cdot \frac{1}{t - t_0} = 12{,}4_2 \cdot 10^{-6}.$$

Der ganze Apparat ist ziemlich klein, sehr handlich und für Laboratorium- sowie für Vorlesungszwecke gut geeignet.

Physikalisches Institut der Masaryk Universität in Brünn.

(Eingegangen 9. Okt. 1929.)

Schauversuch zur Ausdehnung des erstarrenden Wismuts.

Von Harald Perlitz.

1. Vorbereitung.

Einen zylindrischen Stab von Wismut, etwa 12 cm lang und etwa 11 mm im Durchmesser, schiebe man in eine, an einem Ende zugeschmolzene, etwa 30 cm lange Glasröhre von passendem Durchmesser und mindestens 2 mm Wandstärke. Etwa 20 cm, vom geschlossenen Ende gerechnet, ziehe man die Röhre aus zur Kapillare von etwa 5 cm Länge, verbinde die Röhre mit einer Ölluftpumpe und evakuiere. Nun schließe man den Wismut enthaltenden Teil der Glasröhre durch Abschmelzen der Kapillare, die man zum Aufhängehäkchen biege.

2. Erste Kühlungsweise.

Zur Vorführung der Ausdehnung des erstarrenden Wismuts erwärme man die das Wismut enthaltende Glasröhre bis über den Schmelzpunkt (271^0 C.). Man hänge die Röhre dann in den Strahlengang einer Projektionsvorrichtung und entwerfe ein Bild vom Meniskus auf dem Schirme. es entsteht der schwach gewölbte Meniskus der Fig. 1. Nun richte man den kühlenden Luftstrom eines Gebläses gegen das untere Ende der Glasröhre so, daß der Luftstrom, vertikal aufsteigend, die Röhre umspült. Auf dem Schirme beobachtet man ein Zunehmen der Wölbung und ein stetiges Ansteigen des Meniskus, was zur Formung der helmförmigen Kuppe der Fig. 2 führt. Der beschriebene Abkühlungsvorgang beansprucht bis zur völligen Erstarrung

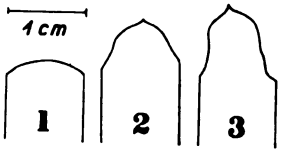


Fig. 1. Schwach gewölbter Meniskus des flüssigen Wismuts.
Fig. 2. Helmförmige Kuppe des erstarrten Wismuts beim Kühlen von unten.
Fig. 3. Zungenförmiger Aufwuchs des erstarrten Wismuts beim Vorkühlen von oben und Nachkühlen von unten.

der Kuppe etwa $2^3/_4$ Minuten und ein sicheres Anzeichen, daß das Erstarren beendet ist, ist das Auftreten der scharfen Spitze auf den Gipfel der Kuppe. Würde das erstarrende Wismut nicht in der beschriebenen Weise gekühlt werden, so würde es die Glasröhre zersprengen.

3. Zweite Kühlungsweise.

Man erzwingt bisweilen ein höheres Ansteigen des erstarrenden Wismuts, wenn man zuerst den kühlenden Luftstrom horizontal gegen den flüssigen Meniskus richtet, was zur Verkrustung der freien Oberfläche führt. Hat man so etwa eine halbe Minute lang vorgekühlt, kühle man weiter nach, von unten, in der vorher angegebenen Weise. Das flüssige Wismut durchbricht nun bald den verkrusteten Meniskus, ergießt es sich dabei nicht über die gesamte Kruste, dann erhebt es sich erstarrend höher als bei der ersten Abkühlungsweise: Fig. 3. (Während Fig. 2 ein Hauptschnitt eines annähernden Rotationskörpers ist, ist Fig. 3 der breiteste Querschnitt eines zungenförmigen Gebildes). Auch dieser Abkühlungsvorgang beansprucht etwa $2^3/_4$ Minuten. Welche Gestalt die Kuppe des erstarrenden Wismuts bei dieser Kühlungsweise annimmt, hängt ab vom Verhältnis der Dauer der Vorkühlung zur Dauer der Nachkühlung. Es soll jedoch die Dauer der Vorkühlung nicht eine volle Minute erreichen, da sonst die Kruste solche Dicke erreicht, daß das erstarrende Wismut sie nicht mehr zu durchbrechen vermag und dann die Glasröhre zersprengt.

Digitized by Google

4. Scheinbare und wahre Ausdehnung.

Das Wölben, der Durchbruch und der Anstieg werden durch die Ausdehnung des erstarrenden Wismuts hervorgerufen. Es gibt jedoch die Vorwölbung des Meniskus nicht die wirkliche Volumzunahme des Wismuts an. Die hier entstehende, scheinbare Volumzunahme ist geringer als die tatsächliche und hängt ab von den jeweiligen Kühlungsbedingungen und der Zahl der Luftblasen, die zwischen dem Wismut und der Rohrwandung sich befinden, denn diese Luftblasen ziehen sich beim Erstarren beträchtlich zusammen. Diese scheinbare Volumzunahme beträgt etwa 2,6 Proz., während die tatsächliche 3,3 Proz. beträgt.

Tartu (Estland), Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 30. September 1929.)

Optische Beobachtungen an Langmuir-Sonden.

Von R. Seeliger und H. Straehler

In einer vorhergehenden Arbeit[1]) hatten wir uns auch mit der Frage beschäftigt, welche Vorgänge sich an einer Langmuirsonde bei höheren negativen Potentialen abspielen und insbesondere, wie sich an einer solchen Sonde die kathodischen Teile einer Glimmentladung entwickeln. Man kann hierüber etwas erfahren durch das Studium der optischen Erscheinungen in der Umgebung der Sonde, die sich im wesentlichen aus dem dicht an der Sondenoberfläche liegenden Dunkelraum und einem an diesen nach außen anschließenden Leuchten des Gases zusammensetzen. Die Dicke des Dunkelraums läßt sich ziemlich genau messen und die Lichtemission des Gases läßt sich spektroskopisch analysieren.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 gezeichnet. Das Entladungsrohr hatte bei einer Länge von 50 cm einen Durchmesser von 5 cm. Die Hauptentladung wurde erzeugt zwischen der Glühkathode k mit Innenheizung und einer Graphitanode a (wie sie in Hg-Gleichrichtern benutzt wird) mit Hilfe der 440 Volt Lichtleitung (Gleichstrom); die Stromstärke wurde durch Regulierwiderstände bis auf 1 Proz. bei jeder Meßreihe konstant gehalten. Die Sonde s tauchte in die ungeschichtete positive Säule ein und konnte mit Hilfe der Gleichstrom-Hochspannungsdynamo D und des Potentiometers P auf die gewünschten Spannungen (0—3500 Volt) geladen werden; ihre Spannung gegen die Anode wurde gemessen an dem statischen Multizellularvoltmeter V, der Entladungsstrom (meist etwa 200 mA) und der Sondenstrom konnten an den Milliamperemetern A_1 und A_2 (in geeigneten Nebenschlußschaltungen) abgelesen werden. Als Sonde diente ein massiver Aluminiumzylinder von 5 cm Länge und 4 mm Dicke oder für die endgültigen Messungen in Neon und Helium ein vorne verschlossenes

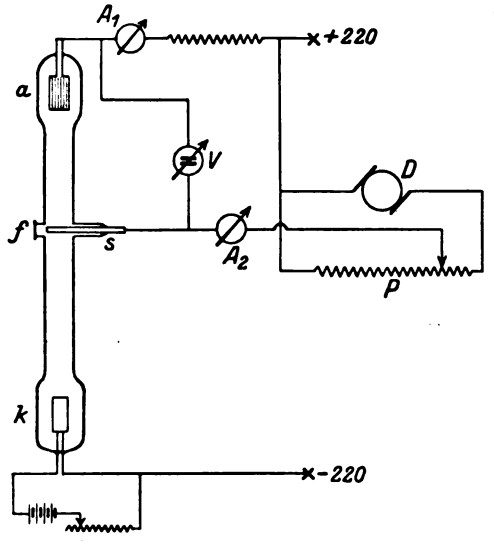


Fig. 1.

dünnwandiges Kupferrohr von 5 cm Länge und einem äußeren Durchmesser von 7 mm, das ständig von Kühlwasser durchströmt wurde. Eine intensive Kühlung erwies sich für die feineren Messungen als durchaus notwendig wegen der störenden Rückwirkung der Erwärmung der Sonde auf die Gasdichte in ihrer Umgebung. Der Stirnfläche der Sonde stand das Planfenster f gegenüber, durch das die Erscheinungen in der Umgebung der Sonde bequem und unverzerrt beobachtet werden konnten. Die spektroskopischen Aufnahmen erfolgten durch Abbildung auf den in Richtung eines Sondendurchmessers gestellten Spalt des Spektrographen mit Hilfe eines Objektivs von großer Tiefenschärfe. Die Dunkelraumdicke wurde gemessen in einem Fernrohr mit Okularskala und ließ sich im allgemeinen auf etwa 0,1 mm genau bestimmen.

Wenn die Sonde die Rolle einer „Langmuir-Sonde" spielt (wobei hier stets nur das Gebiet der negativen Sondenpotentiale betrachtet werden soll), taucht sie ein in die positive Säule einer selbständigen Entladung, die mit Langmuir kurz als Plasma bezeichnet sei. Man kennt heute den Mechanismus der leuchtanregenden Vorgänge in der pos. Säule schon so weit, daß man das Zustandekommen der für das Plasma typischen Leuchtfarbe bzw. der Energieverteilung im emittierten Spektrum recht weitgehend verstehen kann. Es genügt für das Folgende, daß z. B. in reinem Neon bzw. Helium das Plasma einen

1) R. Seeliger, Physik. Zeitschr. **30**, 527, 1929.

Digitized by Google

roten bzw. violetten Farbton zeigt und durch das Bogenspektrum mit typischer Energieverteilung gekennzeichnet ist. Mischt man den reinen Gasen nur kleine Mengen einer „Verunreinigung" zu, deren Anregungsspannungen unter denen des reinen Gases liegen, so wird die Emission des Grundgases fast vollkommen verdrängt und es wird aus ebenfalls bekannten Gründen praktisch nur das Spektrum der Verunreinigung emittiert; so z. B. genügen schon sehr kleine Beimischungen von Quecksilberdampf oder Wasserstoff, um etwa im Neon die Farbe des Plasmas von Rot in Blau zu verändern. Das Plasma mit seiner charakteristischen Leuchtfarbe reicht aber bekanntlich nicht bis dicht an die Sondenoberfläche, sondern vor dieser liegt ein Dunkelraum, der dadurch zustande kommt, daß die Plasmaelektronen an der äußeren Begrenzung einer um die Sonde liegenden Raumladungsschicht reflektiert werden und daß andererseits für die durch diese Raumladungsschicht auf die Sonde zuströmenden positiven Ionen die Ausbeute an leuchtanregenden Stößen nur sehr klein ist.

Wenn hingegen die Sonde die Rolle der Kathode einer Glimmentladung spielt, sind die Verhältnisse von den eben geschilderten wesentlich verschieden. An der Stelle des Plasmas liegt nun ein leuchtendes Gebilde, das man als negatives Glimmlicht bezeichnet und dessen Lichtemission von der einer positiven Säule sich in typischer Weise unterscheidet. Das negative Glimmlicht hat zwar in reinem Neon ebenfalls roten Farbton, in reinem Helium aber ist es grün. Bekannt sind die feineren Unterschiede zwischen dem Spektrum der positiven Säule und dem des negativen Glimmlichts. Ferner reicht an einer eigentlichen Langmuir-Sonde der Dunkelraum bis zur Sondenoberfläche, während an der Oberfläche einer Glimmentladungskathode eine leuchtende Schicht, die sog. erste Kathodenschicht, liegt; sie ist in Neon rot, in Helium gelb. Die Zumischung einer Verunreinigung von kleinerer Anregungsspannung wirkt auf das Glimmlicht in ganz anderer Weise ein wie auf die Säule. Ohne auf die bekannte theoretische Deutung hier nochmals einzugehen, sei nur erwähnt, daß im Glimmlicht eine Verdrängung der Emission des Grundgases nicht stattfindet, daß also z. B. in einem Gemisch von Neon mit kleinen Mengen von Quecksilberdampf oder Wasserstoff das Glimmlicht nach wie vor seinen roten Farbton behält.

Diese Feststellungen ermöglichen es nun, in sehr einfacher Weise die Umbildung einer „Langmuir-Sonde" in eine „Glimmentladungs-Kathode" optisch zu verfolgen. Steigert man bei konstanter Gasdichte und konstanter Stromstärke in der Hauptentladung die Höhe des negativen, an der Sonde liegenden Potentials, so wird die Dicke des an der Sonde liegenden Dunkelraums größer und man muß dadurch nach den Überlegungen in unserer eingangs genannten Arbeit in ein Gebiet kommen, in dem nicht nur die Voraussetzungen der Langmuirschen Sondentheorie nicht mehr quantitativ erfüllt sind, sondern in dem tiefgreifende Veränderungen in den Vorgängen in der Umgebung der Sonde eintreten; und endlich muß man soweit kommen, daß die Sonde die Rolle einer Glimmentladungskathode spielt und dann z. B. auch nach Abschalten der Hauptentladung diese Glimmentladung selbständig weiterbrennt. Dabei muß sich das Plasma irgendwie umwandeln in ein negatives Glimmlicht. Nach den obigen Ausführungen wird man diese Umwandlung am besten verfolgen können in Gasen, in denen das Leuchten der positiven Säule und des Glimmlichts starke Unterschiede zeigen; ungeeignet wäre also z. B. reines Neon, gut geeignet aber Neon mit einer kleinen Beimischung von Quecksilber oder Wasserstoff und reines Helium. Mit zunehmendem negativen Sondenpotential sieht man nun in der Tat in $Ne + Hg$ oder $Ne + H_2$ bzw. in Helium die in Fig. 2 skizzierten Leuchterscheinungen (nicht maßstäblich; das Sondenpotential wächst von links nach rechts), die einer weiteren Erläuterung wohl nicht mehr bedürfen. Eine erwünschte Ergänzung gibt die spektroskopische Untersuchung. Durch einen Vergleich mit Aufnahmen der positiven Säule und des negativen Glimmlichts einer in demselben Gas erzeugten Glimmentladung, in dem dann auch die Sonde untersucht wird, kann man unmittelbar feststellen, daß mit Steigerung des negativen Sondenpotentials sich das Spektrum der an den Sondendunkelraum grenzenden Plasmateile ganz kontinuierlich umändert von dem Spektrum, wie es für die Säule charakteristisch ist, in ein Spektrum, wie es für das negative Glimmlicht charakteristisch ist, wobei das verfärbte „Saumgebiet" zugleich an Ausdehnung zunimmt und langsam in das ungestörte Plasma hineinwächst. Parallel damit geht das Auftreten der für die erste Kathodenschicht charakteristischen Lichtemission an der Sondenoberfläche. Die Umbildung des Plasmas in negatives Glimmlicht ist offenbar darauf zu schieben, daß die durch Ionenstoß aus der Sondenoberfläche ausgelösten Sekundärelektronen das Gas im Saumgebiet zum Leuchten anregen und zwar mit größeren Stoßgeschwindigkeiten als die Plasmaelektronen; zugleich entsteht vermutlich im Saum infolge der intensiveren Ionisation (Elektronenlawine) eine Möglichkeit zu zahlreichen Wiedervereinigungen und zu einem Wiedervereinigungsleuchten. Daraus, daß die erste Kathodenschicht mitunter, wie z. B. in Helium, andere Leuchtfarbe hat wie der Plasmasaum wird man, nebenbei bemerkt, nicht

Digitized by Google

schließen können, daß hier die Lichtemission vorwiegend durch die positiven, auf die Sonde zuströmenden Ionen angeregt wird und nicht auch wie im Plasma daran Elektronenstoß beteiligt ist[1]). Denn die Verhältnisse liegen in der ersten Kathodenschicht insofern ganz anders als im Plasma, als in ihr natürlich nicht wie im Plasma die bekannte Regulation der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen durch Weglängegradient und Anregungsausbeute wirksam ist. Auffallend ist, daß die Ausbildung des dem negativen Glimmlicht entsprechenden Saumgebietes (worauf unten noch eingegangen werden wird) nicht bereits bei Sondenpotentialen erfolgt, die von der Größe des normalen Kathodenfalls sind, sondern erst bei wesentlich höheren Potentialen. Es kann dies wohl nur damit zusammenhängen, daß nicht nur die im Dunkelraum liegende Potentialdifferenz maßgebend ist, sondern ebensosehr auch die Dicke des Dunkelraums, die als Entwicklungsraum für die Elektronenlawinen zu dienen hat und die hier (nach der Langmuirschen Raumladungstheorie der Vorgänge an der Sonde) wesentlich von der Plasmastromdichte abhängt. Wie sich zeigen wird, tritt ein verfärbter Plasmasaum (= neg. Glimmlicht) in der Tat erst auf, wenn die Dunkelraumdicke etwa auf die Dicke des üblichen Kathodendunkelraums gewachsen ist; man wird aus dem Gesagten also zugleich eine handgreifliche Demonstration für die Notwendigkeit eines „genügend großen Entwicklungsraumes der Trägerlawinen" entnehmen können.

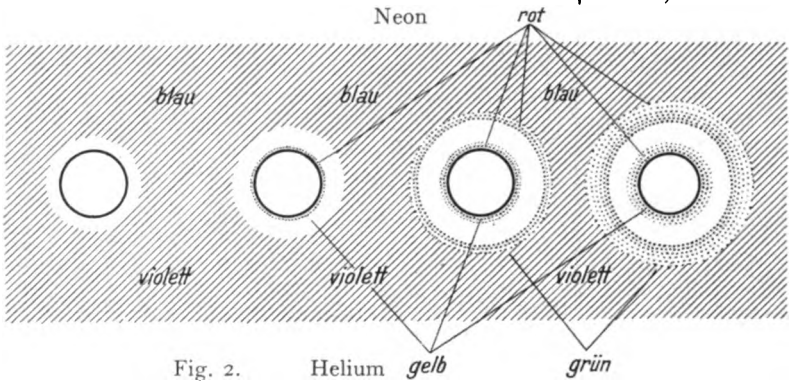


Fig. 2.

Diese qualitativen optischen Beobachtungen wird man natürlich durch quantitative Angaben zu ergänzen wünschen und eine Möglichkeit dazu liefern Messungen über die Dicke des Dunkelraums, wie sie in unserer ersten Arbeit bereits besprochen wurden. Da wir es hier mit Zylindersonden zu tun haben, müssen aber zuerst die dortigen Überlegungen verallgemeinert werden. Es sei r der Radius und l die Länge der Sonde, j die Stromdichte des Sondenstromes, V das Sondenpotential und x die Dunkelraumdicke. Dann besteht nach Langmuir und Mott-Smith die Beziehung

$$j = \left(\sqrt{\frac{2e}{m}} \cdot \frac{1}{9\pi}\right) \frac{V^{3/2}\left(1 + 0{,}025\sqrt{\frac{T}{V}}\right)}{lr(r+x)\beta^2} \qquad (1)$$

$$\beta = ln\frac{r}{r+x} - 0{,}4 \cdot \left(ln\frac{r}{r+x}\right)^2 + 0{,}09 \cdot \left(ln\frac{r}{r+x}\right)^3 \mp \cdots$$

wenn $\frac{e \cdot V}{kT} \gg \frac{r+x}{r}$. In unseren Versuchen, die bei Hauptstromstärken von 100—200 mA und bei Drucken zwischen etwa 0,2 und 5 mm *Hg* angestellt wurden und bei denen $\frac{r+x}{r}$ stets kleiner als 2 blieb und die Sondenpotentiale in dem uns interessierenden Bereich größer als 100 Volt waren, ist diese Bedingung wohl sicher erfüllt. Denn es ist $\frac{e}{k} = 1{,}16 \cdot 10^4$ Grad/Volt und es ist T die Temperatur der positiven Ionen; man müßte also für T schon Werte von der Größenordnung 10^6—10^7 annehmen, damit jene Bedingung nicht mehr erfüllt wäre.

Worum es sich nach den Ausführungen in unserer vorhergehenden Arbeit handelt, ist festzustellen, ob und wie die beobachtete Dunkelraumdicke x in Abhängigkeit von V von der Beziehung 1) Abweichungen zeigt und zwar insbesondere in dem Sinn, daß mit zunehmendem V das beobachtete x kleiner wird als das nach jener Beziehung berechnete. Nun ist leider die Temperatur der Ionen nicht bekannt und die bisherigen Annahmen darüber gehen sogar sehr weit auseinander. Man kann deshalb nicht anders vorgehen, als daß man einerseits $(r+x)\,\beta^2$ nach Gl. 1) als Funktion von V aufträgt für verschiedene Werte des Parameters T und andererseits mit den gemessenen Werten von x ebenfalls $(r+x)\,\beta^2$ berechnet und in demselben Diagramm einträgt. Die Gl. 1 kann man etwas anders schreiben in der Form

$$\beta^2 = C \cdot V^{3/2}\left(1 + 0{,}025\sqrt{\frac{T}{V}}\right), \qquad (2)$$

wo C neben elementaren Konstanten die Stromstärke I des Sondenstromes und die Dimensionen r und l der Sonde enthält:

$$l = \frac{14{,}68 \cdot 10^{-6}}{\sqrt{M/m}} \cdot \frac{l}{r} \cdot \frac{1}{I}$$

(M = Ionen-, m = Elektronenmasse).

1) Vgl. auch R. Seeliger u. Th. Handt, Ann. d. Phys. (5), **3**, 575, 1929.

Digitized by Google

r ist bekannt, I läßt sich ebenso wie x unmittelbar und recht genau messen, l hingegen läßt sich wegen der Verzerrung der Entladung durch die Sonde und der Ungleichförmigkeit der positiven Säule längs des Durchmessers des Entladungsrohres nicht mit derselben Exaktheit angeben. Dazu kommen die von Morse und Uiterhoven entdeckten störenden Faktoren, so daß man auf eine Übereinstimmung der Absolutwerte von β^2, wie sie einerseits aus Gl. 2 folgen

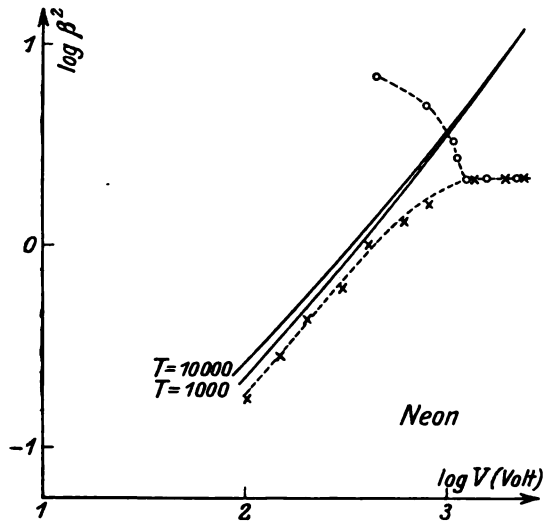


Fig. 3.

und andererseits sich aus den Messungen der Dunkelraumdicke x ergeben, keinen großen Wert legen wird. Worauf es hier ankommt, ist vielmehr, wie die Formen der β^2 (V)-Kurven voneinander abweichen.

In den Figuren 3 und 4 sind für zwei Beispiele die Ergebnisse der diesbezüglichen Rechnungen bzw. Messungen eingezeichnet. Fig. 3 bezieht sich auf Neon von 0,48 mm *Hg*-Druck und eine Hauptstromstärke von 200 mA, Fig. 4 auf Helium von 2,2 mm *Hg*-Druck und dieselbe Hauptstromstärke. Durchgezogen sind die nach Gl. 2 berechneten Kurven für die beiden Temperaturen 1000 und 10 000, als Kreuze eingetragen sind die Meßpunkte an der Langmuirentladung. Als Kreise eingetragen sind die Meßpunkte an der selbständigen Glimmentladung, die erhalten wurden, nachdem beim höchsten Potentialwert die Hauptentladung gelöscht worden war und nun die Glimmentladung mit der Sonde als Kathode selbständig weiterbrannte, wobei das Sondenpotential nun wieder schrittweise erniedrigt wurde. In Neon konnte die Glimmentladung noch ziemlich weit verfolgt werden, in Helium waren nur einige Meßpunkte noch mit genügender Genauigkeit zu erhalten, da dann die Dunkelraumgrenze bald zu lichtschwach und zu verwaschen wurde. Soweit sich dies überhaupt angeben läßt, scheint die erste Kathodenschicht an der Sondenoberfläche bei etwa 300 Volt aufzutauchen und die Ausbildung des Glimmsaums, gekennzeichnet durch die Verfärbung der inneren Plasmateile, bei etwa 1000 Volt zu beginnen, also bei Potentialwerten, die

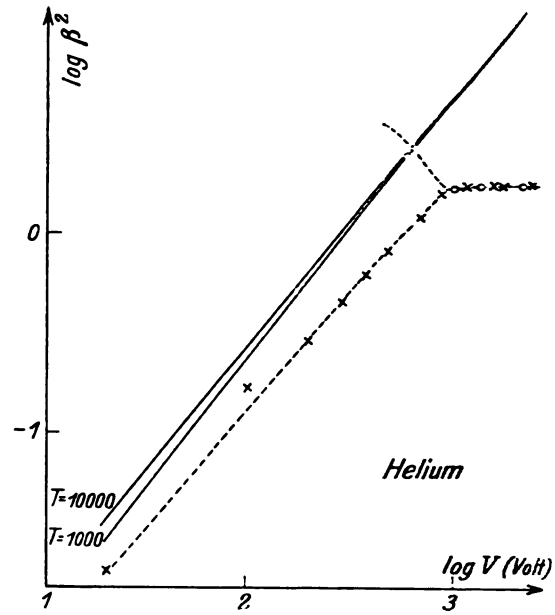


Fig. 4.

erheblich höher liegen, als z. B. die normalen Kathodenfälle der Glimmentladung in Edelgasen. An beiden Figuren ist die Abweichung der gemessenen von den nach Langmuir berechneten Dunkelraumdicken sehr deutlich und zwar in dem früher vermuteten Sinn zu erkennen und vor allem nun zu ersehen, daß die Langmuirentladung tatsächlich kontinuierlich und quantitativ in die Glimmentladung übergeht. Damit dürften unsere früheren theoretischen Spekulationen in den wesentlichen Punkten bestätigt sein. Unsere Messungen erfassen allerdings nur die Übergangskurven, die der untersten in der Figur der früheren Arbeit gezeichneten etwa entsprechen. Die anderen Übergangskurven, insbesonders die zu $j \leqq j_n$ gehörende, konnten wir leider nicht mit genügender Genauigkeit erhalten, da die Grenze zwischen Plasma und Dunkelraum bei kleineren Hauptstromstärken bzw. höheren Gasdrucken zu lichtschwach und zu verwaschen wird.

Der Notgemeinschaft und der Helmholtzgesellschaft haben wir zu danken für die gewährten Unterstützungen, der Linde-Eismaschinengesellschaft Abteilung Gasverflüssigung für die kostenlose Überlassung der Edelgase.

Greifswald, November 1929.

(Eingegangen 13. November 1929)

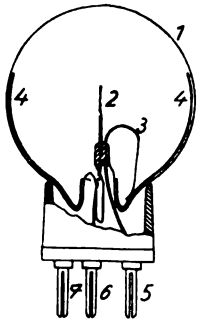
Digitized by Google

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES V. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN PRAG VOM 15.—21. SEPTEMBER 1929.

P. Selényi (Budapest), Über rotempfindliche Natrium-Photokathoden. Aus dem Forschungslaboratorium „Tungsram" Budapest-Ujpest.

1. Vor allem bedarf der Titel meines Vortrages einer Rechtfertigung. Man hat wohl die Bezeichnung „Photokathode" bisher nicht benützt, doch entstand dieses Wort sozusagen von selbst beim Niederschreiben der gefundenen Erscheinungen, insbesondere bei der Abfassung der diesbezüglichen Patentschriften, wo eine kurze Bezeichnung für die Kathode einer lichtelektrischen Zelle sich ebenso unentbehrlich erwies, wie die Bezeichnung „Glühkathode" für die einer mit Thermionenemission arbeitenden Röhre.

Übrigens war ich bestrebt mit dem Titel auch den Inhalt möglichst erschöpfend anzugeben: es ist uns gelungen lichtelektrische Natriumzellen mit einer auf das ganze sichtbare Spektrum, also auch auf Rot sich erstreckende Empfindlichkeit vollständig reproduzierbar zu erzeugen, und



Innerer Aufbau der Photozellen. 1. Kolben; 2. Wolframspiral-Anode; 3. Kathodenzuleitung; 4. Natriumspiegel-Kathode; 5. 6. 7. Kontaktstifte.

ich möchte über die Herstellung, Eigenschaften und Verwendung dieser Zellen kurz berichten. Es handelt sich hier, wie ich es gleich erwähne, um Photokathoden mit einer dünnen, im Grenzfalle monomolekularen Natriumschicht; die bezüglichen Erscheinungen stehen also, — wie ich nachträglich erfuhr — mit bekannten, insbesondere von Ives[1]) und Campbell[2]) gefundenen Eigenschaften dünner Alkalischichten in engster Beziehung. Die von uns beobachteten Vorgänge zeigen eine starke Verwandtschaft mit dem bekannten Aktivierungsprozesse der thorierten Wolframkathode; infolge des Umstandes, daß sie sich in dem fertigen, evakuierten und abgeschmolzenen Kolben abspielen, gewinnen diese Erscheinungen sehr viel an Klarheit, Übersichtlichkeit und Reproduzierbarkeit.

2. Sämtliche Versuche wurden mit Zellen von dem auf Figur dargestellten inneren Aufbau ausgeführt; eine Konstruktion, die von den Herren Dr. L. Márton und Ing. E. Rostás in unserem Laboratorium ausgearbeitet wurde. Wie ersichtlich, unterscheidet sich die Zelle in ihrem ursprünglichen Zustande von einer gewöhnlichen 50 Watt-Autolampe nur dadurch, daß sie noch eine dritte Stromzuführung 3 enthält, deren Verlängerung bei der Einschmelzung des Lampengestelles oberflächlich an die innere Kolbenwand angeschmolzen wird. Die Lampe wird dann entlüftet, abgeschmolzen, gesockelt und durch die bekannte elektrolytische Einführung des Natriums in eine Natriumphotozelle „umgeändert", wobei die erwähnte dritte Elektrode als Zuführung der Natriumkathode dient. Dieses Verfahren wurde bei uns von den genannten Herren entwickelt und in einer unlängst erschienenen Arbeit[1]) genauer beschrieben. Die so hergestellten Zellen zeigen das normale Verhalten einer Natriumphotokathode: ihre Lichtempfindlichkeit beträgt $2—3 \times 10^{-10}$ A pro Lux bei einem Kathodendurchmesser gleich 50 mm und die langwellige Grenze der spektralen Empfindlichkeitskurve liegt etwa bei 560—570 m μ.

Ich habe nun zwei verschiedene Möglichkeiten gefunden, um die Zellen nachträglich in einen aktiveren Zustand zu bringen, wo sowohl die gesamte Lichtempfindlichkeit bedeutend größer ist, als auch die langwellige Grenze beträchtlich, bis über die rote Grenze des sichtbaren Spektrums verschoben liegt.

3. Die eine Methode besteht darin, daß man die Oberfläche des Natriumspiegels mit einer dünnen Schichte eines lichtelektrisch unwirksamen Metalles, z. B. mit einer sehr dünnen Nickelschichte überzieht. Dies läßt sich leicht bewerkstelligen, da die Elektroden des Glühfadens aus Nickel bestehen; läßt man also die Spirale mit starker Überlastung glühen, so erhitzen sich die Enden der Nickelelektrode, wo

1) Astroph. Journ. **9**, 209, 1924.
2) Phil. Mag. **6**, 633, 1928.

1) L. Márton u. E. Rostás, Über die elektrolytische Herstellung von lichtelektrischen Zellen und deren Verwendung, Zeitschr. f. techn. Phys. **9**, 32, 1928. Die Zellen wurden unter der Bezeichnung: Tungsram-„NAVA" Photozellen von der Vereinigten Glühlampen & Elektrizitäts A.-G. bereits in Handel gebracht.

Digitized by Google

die Spirale angeschweißt ist, so stark, daß innerhalb weniger Sekunden die ganze Innenfläche des Kolbens — also auch der Natriumspiegel — sich mit einer dünnen, in Durchsicht wie eine schwache Schwärzung des Kolbens erscheinenden Nickelschicht überzogen wird. Durch diesen Nickelbelag wird die lichtelektrische Wirksamkeit der Zelle vorerst etwas herabgesetzt, in dem Maße aber, wie die Nickelschicht — sei es infolge Diffusion des Natriums durch die Schicht hindurch, oder durch Verdampfung von den von Nickel freigebliebenen Stellen — allmählich mit Natrium bedeckt wird, nimmt die Lichtempfindlichkeit zu und die langwellige Grenze verschiebt sich nach dem roten Ende des Spektrums. Das sind die Erscheinungen, die von Ives in der erwähnten Arbeit beschrieben wurden; während aber nach Ives die langwellige Grenze des Natriums auch in dem extremsten Falle sich nicht über 570 mμ verschiebt[1]), liegt sie in unseren normalen Zellen in dieser Gegend und verschiebt sich im günstigsten Zustand merklich über die Grenze des sichtbaren Spektrums (vielleicht bis 800 mμ). Dieser günstige Zustand wird etwa in 10—20 Stunden erreicht; es beträgt dann die gesamte Empfindlichkeit das drei- bis vierfache der früheren, also etwa $6—8 \times 10^{-10}$ A pro Lux, und die Rotempfindlichkeit 10—14 Proz., d. h. 10—14 Proz. des lichtelektrischen Stromes wird durch die, von einem gewöhnlichen Rubinglas durchgelassenen Strahlen einer Vakuumglühlampe (kurzwellige Grenze der Durchlässigkeit etwa 600 mμ) erzeugt. Dieser Zustand der Kathode ist aber — in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Ives — nur ein vorübergehender; mit der Zeit wird dieser Aktivierungsprozeß, wohl infolge weiterer Zunahme der abgelagerten Natriumschicht, von selbst wieder rückgängig gemacht; die langwellige Grenze verschiebt sich in entgegengesetzter Richtung, die gesamte Empfindlichkeit nimmt ab, und in einigen Tagen zeigt die Zelle wieder ihr früheres, normales Verhalten. — Dieser ganze Vorgang ist — wie wir gefunden haben, stark temperaturabhängig: durch Erhöhung der Temperatur wird er stark beschleunigt, durch die Erniedrigung verlangsamt. Wird die Zelle auf der Temperatur der festen Kohlensäure gehalten, so kann man sie mehrere Tage auch in dem günstigstem Zustande unverändert, oder fast unverändert aufbewahren; bringt man sie wieder auf Zimmertemperatur, so kehrt sie allmählich in ihren normalen Zustand zurück[2]).

1) A. a. O., 219, Fig. 8.

2) Dieser „Normalzustand" ist auch durch die Gegenwart des Nickelniederschlages bestimmt; über diesbezügliche Einzelheiten und über die Erklärung der von Márton und Rostás gefundenen Schattenerscheinung (l. c.) soll später ausführlicher berichtet werden.

4. Eine andere, vielfach beständigere „Aktivierung" kann man durch eine oberflächliche Oxydation des Natriumspiegels hervorbringen. Hierzu läßt sich die von mir gefundene Methode — durch die elektrolytische Zersetzung des Glases[1]) Sauerstoff in einem abgeschmolzenen Glasgefäß zu entwickeln — gut verwenden. Durch eine Abänderung des früher beschriebenen Verfahrens sind wir imstande auch in einem evakuierten Kolben diese Elektrolyse des Glases „in umgekehrter Richtung" auszuführen, und dadurch eine dem Faradayschen Gesetze entsprechende Menge von Sauerstoff in der Zelle zu entwickeln. Hier zeige ich Ihnen einige solche oxydierte Zellen[2]); sie sind schon äußerlich an einer Färbung des Natriumspiegels zu erkennen, und zwar erhielten die Zellen mit rötlich-gelber Färbung eine Sauerstoffmenge entsprechend 20—30 Milliampereminuten, die Blaugefärbten eine solche von 60—80 Milliampereminuten.

In einer solchen Zelle, mit oberflächlich oxydierter Natriumkathode, spielen sich ganz ähnliche Aktivierungsprozesse ab, wie in einer mit Nickelbelag versehenen Zelle. Da aber in Gegenwart von Sauerstoff keine reine, nicht oxydierte Natriumfläche denkbar ist, so wird hier die allmähliche Bedeckung der Oxydschichte mit Natriumatomen wohl nur mittels Diffusion durch die Oxydschicht hindurch erfolgen können. Demzufolge geht hier der ganze Aktivierungs- und Desaktivierungsprozeß viel langsamer vonstatten, um so langsamer, je dicker die Oxydschicht ist. Man erzeugt also eine dicke Oxydschichte, läßt die Aktivierung durch Temperaturerhöhung beschleunigen und erhält dann eine Zelle von der Gesamtempfindlichkeit $1—2 \times 10^{-9}$ A pro Lux und mit einer Rotempfindlichkeit gleich 6—14 Proz. Die Beständigkeit dieser Zellen ist schon verhältnismäßig gut: die Rotempfindlichkeit verschwindet erst in 3—4 Monaten und die Gesamtempfindlichkeit geht dabei nur um 30—50 Proz. zurück. Zur Erreichung einer noch besseren Stabilität sind bereits aussichtsvolle Versuche im Gange. Über die physikalischen Eigenschaften dieser Photozelle bzw. über die Änderung derselben während der Aktivierung und Desaktivierung, gedenke ich später zu berichten. Es ist außer Zweifel, daß die „Aktivierung" durch eine Abnahme, die „Desaktivierung" durch eine rückgängige Zunahme der Elektronenaustrittarbeit bedingt ist. Diesbezügliche Messungen haben wir bisher noch nicht ausgeführt. Auch die spektrale Empfindlichkeitskurve wurde nur annähernd aufgenommen; es stellte sich heraus, daß die Kurve außer

1) Ann. d. Phys. (IV) **84**, 111, 1927 und **85**, 643, 1928.

2) Die Zellen wurden während des Vortrages vorgeführt.

Digitized by Google

einer Verschiebung ihrer langwelligen Grenze nach Rot, auch eine Formänderung erleidet, indem bei der Gegend von 500 mμ ein sekundäres Maximum (ein Buckel auf der Kurve) entsteht, wogegen das Hauptmaximum auf seiner normalen Stelle (bei 350 mμ) zu bleiben scheint.

5. Ich brauche kaum hervorzuheben, daß die auf das ganze sichtbare Spektrum sich erstreckende Empfindlichkeit dieser Zellen eine vielseitige Verwendung derselben (Lichtmessung, Spektralphotometrie, Pyrometrie, Farbenmessung usw. usw.) ermöglicht. Über die Anwendung zur objektiven Lichtmessung möchte ich noch einiges hinzusetzen. Wir haben gefunden, daß die Zellen mit einem ganz bestimmten Grade der Rotempfindlichkeit (rund 6 Proz. im obigen Sinne) innerhalb weiter Grenzen der Lichtfarbe eine, mit der subjektiv gemessenen Lichtintensität weitgehend proportionale Stromstärke liefern. Eine Reihe diesbezüglicher Messungen ist in der Tab. I zusammengestellt.

Tabelle I.

Nummer der Zelle			350	256	4
Rotempfindlichkeit			—	6 Proz	10 Proz.
Spannung	Lichtstärke	Spez. Verbrauch	Lichtelektr. Stromstärke		
72 *V*	25 H K	2,16 W/H K	21,5	24,8	29
80	40	1,60	36,5	39	45
88	59,5	1,24	58	58	63,5
95	80	1,03	82	78	82
101	**100**	0,91	**100**	**100**	**100**
106	119	0.83	130	119	114
112	142	0,75	166	145,5	130
115	160	0,70	186	160,7	145
119	180	0,65	214	181,5	159
122	200	0,61	230	200	176

Die Messungen wurden mit einer 105 Volt 100 Watt gasgefüllten Lampe ausgeführt, deren Lichtstärke bei stark verschiedenen Spannungen einerseits subjektiv, photometrisch, andererseits mit drei verschiedenen Zellen lichtelektrisch gemessen wurde. Die erhaltenen Zahlen wurden aufeinander bezogen, indem bei 101 Volt die lichtelektrisch gemessenen Lichtstärken mit der photometrischen (100 HK) gleichgesetzt wurden. Die Zelle Nr. 350, eine normale Zelle ohne Rotempfindlichkeit, zeigt dann bei der überspannten Lampe (Lichtfarbe enthält mehr blau) eine größere, bei der unterspannten Lampe (Lichtfarbe mehr rot) eine kleinere Lichtstärke als das Auge; bei der Zelle Nr. 4 sind die Abweichungen — zufolge der zu großen Rotempfindlichkeit (10 Proz.) — von entgegengesetzten Vorzeichen, wogegen die Zelle Nr. 256 mit einer Rotempfindlichkeit von 6 Proz. fast durchwegs innerhalb der photometrischen Meßgenauigkeit richtig zeigt. Dabei ist die Lichtempfindlichkeit dieser Zellen so groß, daß bei Anbringung von 7 Stück parallel geschalteten Zellen in einer Ulbrichtsschen Kugel die Messung unmittelbar mit einem empfindlichen Zeigerinstrument (Pyrometer-Millivoltmeter) ausgeführt werden kann. Über die weitere Ausgestaltung und weitere Verwendung dieser lichtelektrischen Zellen hoffe ich später noch ausführlicher berichten zu können.

E. Rupp (Berlin), Über spiegelnde und totale Reflexion der Elektronen. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG, Berlin.)

Aus der Optik des Elektrons sind uns bisher in der Hauptsache geometrische Beziehungen bekannt. Wir können die Lage der Interferenzen für Raum- und Flächengitter aus der de Broglieschen Beziehung und aus den für Röntgenstrahlen entwickelten Gleichungen beschreiben. Fragen wir nach der Intensität der Beugungserscheinungen, so werden wir zu einer zweiten Gruppe aus der Optik des Elektrons geführt, zu stofflichen Beziehungen. Nun haben wir über die Intensität der Beugungserscheinungen nur qualitative Kenntnisse. So wissen wir, daß die Intensitätsverteilung der verschiedenen Gitterebenen häufig der Verteilung für Röntgenstrahlen parallel geht, daß aber auch wichtige Abweichungen gegenüber Röntgenstrahlen auftreten, wie die Nachweismöglichkeit von Wasserstoff im Nickelgitter zeigt[1]). Mehr als über Intensitätsfragen der Beugungserscheinungen wissen wir über eine andere stoffliche Beziehung: über den Brechungsindex der Elektronenwellen[2]).

Für Metalle können wir den Brechungsindex μ zurückführen auf ein inneres Gitterpotential E_0 nach der Beziehung

$$\mu = \sqrt{\frac{E_0 + V}{V}}, \qquad (1)$$

wenn V die Elektronengeschwindigkeit im Vakuum. Ein Elektronenstrahl läuft also im Metall schneller als im Vakuum.

Der folgende Beitrag soll unsere Kenntnisse der stofflichen Beziehungen in der Optik des Elektrons bereichern, einmal in der Frage nach der Intensität des reflektierten Elektronenstrahls,

1) E. Rupp, Zeitschr. f. Elektrochem. **35**, 586, 1929.

2) E. Rupp, Ann. d. Phys. **85**, 981, 1928; **1**, 801, 1929.

Digitized by Google

zum anderen soll eine Folgerung aus dem Auftreten eines Brechungsindex experimentell untersucht werden, nämlich die Frage nach einer Totalreflexion der Elektronen.

Spiegelnde Reflexion der Elektronen.

Die einfachsten Verhältnisse in der Frage nach der Intensität der reflektierten Elektronen liegen wohl vor in der regulären oder spiegelnden Reflexion, bei der für Licht das Gesetz gilt: Maximale Intensität herrscht dann, wenn der Reflexionswinkel gleich dem Einfallswinkel. Wir fragen daher: Hat dieses Gesetz für Elektronen eine Entsprechung? Und wir fragen weiter: Welches ist die Abhängigkeit der reflektierten Intensität vom Einfallswinkel bei gleicher einfallenden Intensität und an demselben spiegelnden Stoff?

Die Abhängigkeit der reflektierten Intensität vom Einfallswinkel ist für Licht durch die Fresnelschen Gleichungen gegeben, in die als Stoffkonstante der Brechungsindex eingeht. Um für Elektronen die entsprechenden Gleichungen aufstellen zu können, werden wir daher auch die Stoffabhängigkeit der spiegelnden Reflexion zu untersuchen haben.

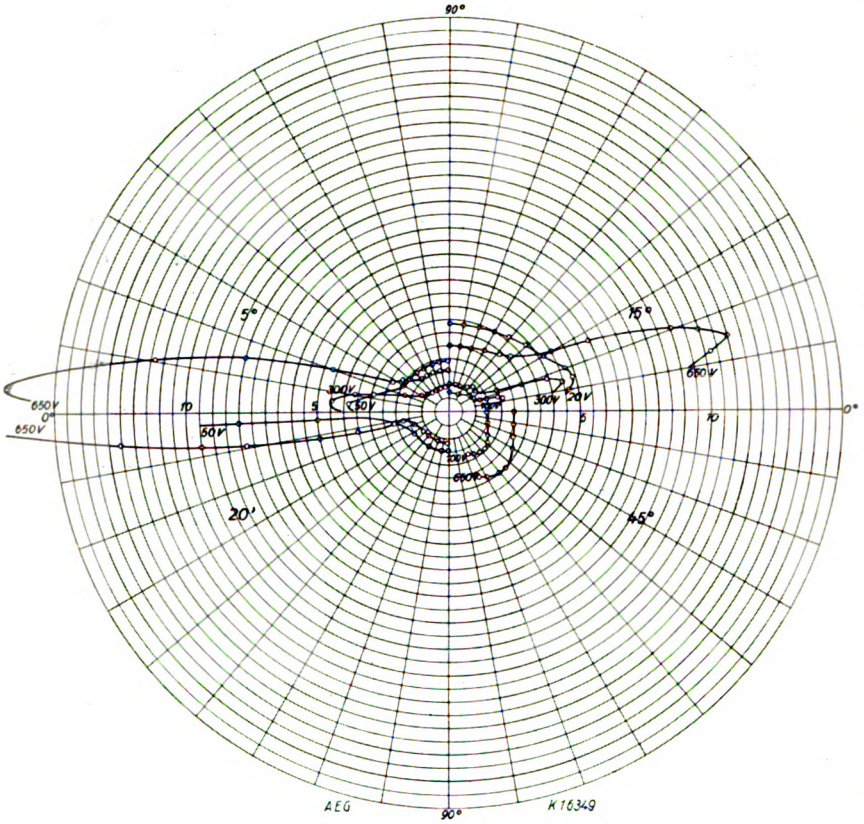


Fig. 1. Reflexion an Silber.

Wenden wir uns der experimentellen Lösung der ersten Aufgabe zu, der Abhängigkeit der im Reflexionswinkel reflektierten Intensität vom Einfallswinkel.

Die Versuchsanordnung sei kurz skizziert[1]): Ein feiner Elektronenstrahl der Geschwindigkeit V fällt unter dem Einfallswinkel α auf eine Silberoberfläche. Die Silberfläche ist durch Aufdampfen von Silber auf ein Wolframblech hergestellt, sie hat Faserstruktur. Mit einem Auffängerkäfig wird die Winkelverteilung der reflektierten Elektronenmenge gemessen. Ein Netz vor dem Auffänger liegt an einem Gegenfeld $Vg = 0{,}1\ V$. Es gelangen also alle Elektronen mit Ausnahme der langsamen Sekundärelektronen zur Messung.

Die Ergebnisse zeigt Fig. 1. In Polarkoordinaten ist die zu verschiedenen Auftreffwinkeln (Winkel zur Folie) gehörige Elektronenmenge aufgetragen. Betrachten wir zuerst den Fall eines großen Auftreffwinkels.

Auftreffwinkel 45^0. Die Intensität im Reflexionswinkel ist wenig größer als die in benachbarten Winkelbereichen. Spiegelnde Reflexion ist also gerade angedeutet.

Gehen wir zu kleineren Auftreffwinkeln über:

Auftreffwinkel 15^0. Bei 15^0 wird bereits der größte Teil der reflektierenden Intensität spiegelnd reflektiert, besonders bei großen Strahlgeschwindigkeiten.

Auftreffwinkel 5^0. Hier ist die spiegelnde Reflexion noch ausgeprägter.

Auftreffwinkel etwa 20'. Hier wird fast die gesamte Elektronenmenge spiegelnd reflektiert.

Mit abnehmendem Auftreffwinkel nimmt also die spiegelnd reflektierte Elektronenmenge stark zu. Die spiegelnde Reflexion ist am ausgeprägtesten für schnelle Elektronen, für langsame Elektronen ist sie weit weniger deutlich.

Es scheint, daß die Kurven sich aus zwei Komponenten zusammensetzen, aus Elektronen, die vorzugsweise spiegelnd reflektiert werden, und aus allseitig gestreuten Elektronen. Diese

1) Die Versuchsanordnung ist ähnlich der in Ann. d. Phys. **1**, 795, 1929 beschriebenen.

Digitized by Google

allseitig gestreuten Elektronen sind besonders bei Geschwindigkeiten unter 100 Volt sehr deutlich festzustellen.

Etwa auftretende Beugungserscheinungen überlagern sich über die Kurven der regulären Reflexion. Man erkennt solche Beugungszacken im Diagramm 15^0 bei 300 und 100 Volt.

Nachdem so für Elektronen der Nachweis der spiegelnden Reflexion erbracht ist, legen wir uns die Frage vor: Welche Stoffabhängigkeit besteht für die spiegelnd reflektierten Elektronen bei konstantem Einfallswinkel?

Hierbei sollen im Gegensatz zu vorhin nur diejenigen Elektronen untersucht werden, die ohne wesentliche Geschwindigkeitsverluste von der Metalloberfläche reflektiert worden sind. Dazu ist das Gegenfeld $Vg = 0{,}9$ *V*.

In den Kurven der Fig. 2 ist auf etwa auftretende Beugungsmaxima nicht geachtet.

Fig. 2 gibt die Ergebnisse für *Au*, *Cu*, *Al* und *Be* bei einem Auftreffwinkel von 5^0 und bei Variation der Strahlgeschwindigkeit *V*.

Fig. 2. *Au*. Die Kurven für Gold zeigen sehr ausgeprägt spiegelnde Reflexion. Mit abnehmender Strahlgeschwindigkeit nimmt die Intensität im Reflexionswinkel zu, die Halbwertsbreite der Kurven wird jedoch geringer.

Fig. 2. *Cu*. Die an Kupfer spiegelnd reflektierte Elektronenmenge ist größer als die an Gold; die Halbwertsbreite der Reflexionskurve hat ebenfalls zugenommen.

Fig. 2. *Al* und *Be*. An Aluminium und Beryllium finden wir dasselbe Verhalten wie an *Au* und *Cu*. Die reflektierte Elektronenmenge nimmt zu, ebenso die Halbwertsbreite.

Wir erkennen also: 1. Die ohne Geschwindigkeitsverluste reflektierte Elektronenmenge nimmt für alle Metalle zu mit abnehmender Strahlgeschwindigkeit.

2. Diese Menge scheint sich wieder aus zwei Komponenten zusammenzusetzen: aus Elektronen, die großenteils spiegelnd reflektiert werden und aus allseitig gestreuten Elektronen. Die Menge der allseitig gestreuten Elektronen nimmt zu mit abnehmender Ordnungszahl.

3. Die Halbwertsbreite der Kurve nimmt zu mit abnehmender Ordnungszahl.

4. Bei Elementen der gleichen Vertikalreihen des periodischen Systems nimmt die Intensität im Reflexionsmaximum zu mit abnehmender Ordnungszahl.

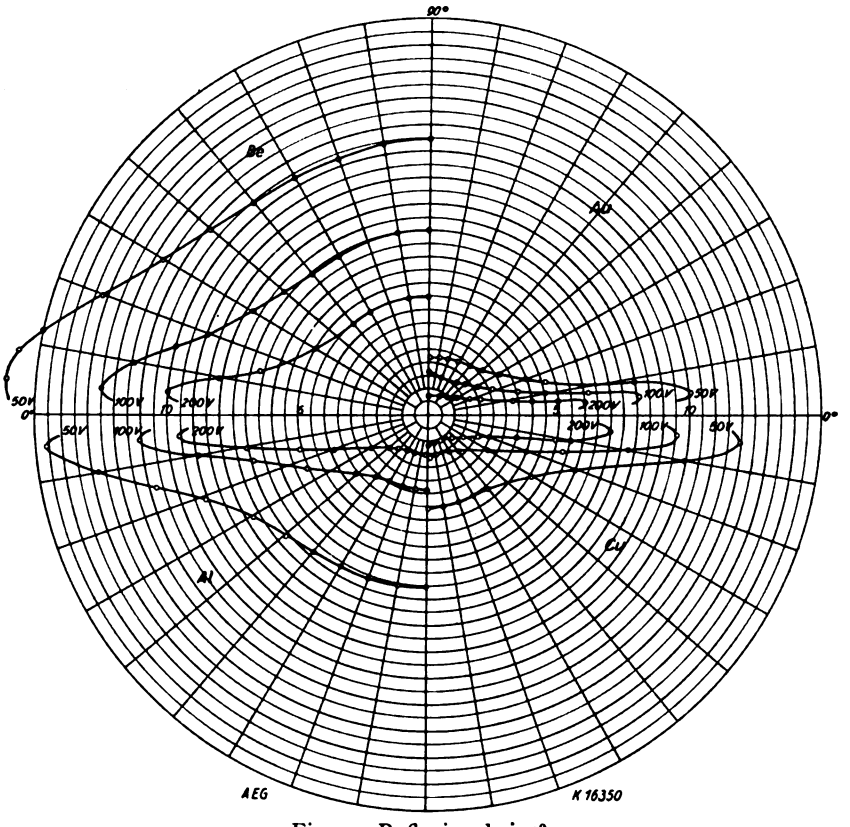


Fig. 2. Reflexion bei 5^0.

Totalreflexion der Elektronen.

Nachdem wir für die spiegelnde Reflexion der Elektronen zu einfachen Gesetzmäßigkeiten gekommen sind, wenden wir uns dem zweiten Teil unserer Aufgabe zu: Totalreflexion für Elektronen zu suchen.

Die Erscheinung der Totalreflexion bei Licht besteht ja darin, daß ein Lichtstrahl, der aus einem Medium mit dem Brechungsindex n_1 eindringt in ein Medium des kleineren Brechungsindexes n_2, bei einem Einfallswinkel Φ in seiner gesamten Intensität in das erste Medium zurückreflektiert wird, wenn $\sin \Phi = \frac{n_2}{n_1}$.

Nun ist aus Elektronenbeugungsversuchen bekannt[1]), daß der Brechungsindex für N_i

1) E. Rupp, Ann. d. Phys. **1**, 811, 1929.

Digitized by Google

größer ist als der für *Cu* bei gleicher Strahlgeschwindigkeit. So ist z. B. für 100 Volt

$$\frac{\mu_{Cu}}{\mu_{Ni}} = \sqrt{\frac{1{,}14}{1{,}18}} = 0{,}98_3 .$$

Es wäre also für 80° Totalreflexion zu erwarten.

Zur erfolgreichen Durchführung des Versuches sind zweierlei Bedingungen zu erfüllen: Einmal darf keine Brechung beim Übergang Vakuum-Metall stattfinden. Wie früher gezeigt[1]), tritt bei aufgedampften Schichten, die ein Kristallhaufwerk aus einzelnen ungeordneten Blöcken bilden, keine Brechung ein. Es sind stets Kristallflächen vorhanden, die senkrecht zum einfallenden Strahl liegen. Zweitens darf die Nickelschicht nur etwa einige Atome dick sein, da die Elektronen bis zur Kupferfläche durchdringen müssen, um total reflektiert werden zu können. Beide Bedingungen ließen sich mit folgenden Verfahren erfüllen:

Zunächst wird Kupfer auf ein Wolframblech aufgedampft, so daß man eine ziemlich dicke, orientierte Kupferschicht als Unterlage erhält. Auf diese Kupferschicht wird jetzt eine keilförmige Nickelschicht aufgedampft, wie sie durch passende Anordnung zwischen Schmelzofen und Kupferschicht gut erreicht werden kann.

Auf diesen Nickelkeil fällt der Elektronenstrahl unter dem Einfallswinkel α. Der Keil wird unter dem Auftreffpunkt des Strahls vorbeigeschoben (Fig. 3 oben) und die reflektierte Elektronenmenge im Reflexionswinkel gemessen. Das Gegenfeld ist stets $Vg = 0{,}9 \cdot V$, so daß im wesentlichen nur die Elektronen mit Primärgeschwindigkeit zur Messung gelangen.

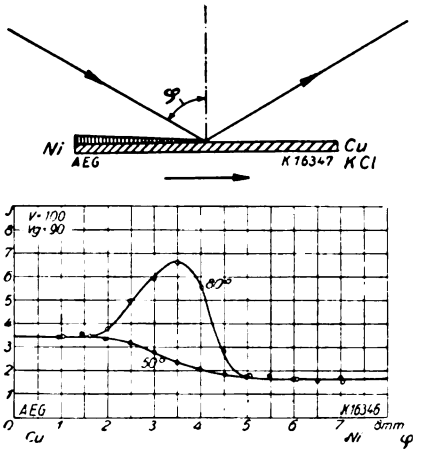


Fig. 3. Totalreflexion.

Führt man diesen Versuch bei einem kleinen Einfallswinkel z. B. bei 50° durch, so erhält man die untere Kurve der Fig. 3. Die Reflexion ist für *Cu* etwas größer wie für *Ni*, dazwischen ist ein kontinuierlicher Übergang.

Macht man denselben Versuch nun nicht bei 50°, sondern bei 80°, so erhält man die obere Kurve der Fig. 3. Die Elektronenmenge steigt mit zunehmender Verschiebung von der Kupferfläche erst stark an zu einem Maximum und fällt darauf auf die gewöhnliche Reflexion an der Nickelfläche ab. Bei einer passenden Dicke der Nickelschicht auf der Kupferunterlage tritt also eine Erscheinung ein, die der Totalreflexion des Lichtes ganz analog ist.

Nachdem man einmal die geeignete Stelle des Keils gefunden hat, kann man den Einfallswinkel des Elektronenstrahls und die Strahlgeschwindigkeit variieren, und zusehen, ob die erwarteten Gesetzmäßigkeiten der Totalreflexion auftreten. Solche Versuchskurven zeigt Fig. 4. Hier ist die Differenz der an der geeigneten Stelle des Präparates (Fig. 3) reflektierten Elektronenmenge gegenüber der an der *Cu*-Schicht reflektierten als Funktion des Einfallswinkels aufzutragen.

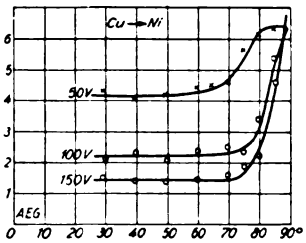


Fig. 4. Totalreflexion an *Cu* → *Ni*.

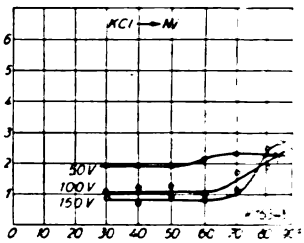


Fig. 5. Totalreflexion an *KCl* → *Ni*.

Bei 150 Volt setzt starke Reflexion etwa bei 78° ein, bei 100 Volt etwa bei 75°, bei 50 Volt deutlich bei 70°. Mit abnehmender Spannung verschiebt sich also der Einsatz der Totalreflexion nach kleineren Winkeln. Abnehmende Strahlgeschwindigkeit bedeutet aber bei dem Vorhandensein eines konstanten inneren Gitterpotentials im Metall zunehmenden Brechungsindex und damit Verschiebung der Totalreflexion nach kleineren Winkeln.

Rechnet man aus den Versuchskurven das Verhältnis der Brechungsindizes für *Cu* und *Ni* aus, so erhält man innerhalb der Versuchsfehler dieselben Werte für das innere Gitterpotential dieser Metalle, wie sie aus Elektronenbeugungsversuchen bekannt sind. So findet man, wenn man für *Ni* 18 Volt aus Beugungsversuchen annimmt, für *Cu* 12—14 Volt, gegenüber 14 Volt aus Beugungsversuchen.

Die Gesetzmäßigkeiten der optischen Totalreflexion sind also für Elektronen quantitativ erfüllt.

Eine Anwendung dieser neuen Methode sei

1) E. Rupp, Ann. d. Phys. **1**, 790, 1929.

Digitized by Google

noch durchgeführt, den Brechungsindex eines Isolators gegenüber *Ni* zu bestimmen. Wir wählen dazu *KCl* und dampfen eine keilförmige Nickelschicht auf die Spaltfläche des Kristalls auf. Wie vorhin wird das Präparat unter dem Auftreffpunkt des Strahls vorbeigezogen und die Elektronenmenge im Reflexionswinkel gemessen. Die bei Variation des Auftreffwinkels und der Strahlgeschwindigkeit erhaltene Kurve zeigt Fig. 5.

Man kann, wenn auch nicht so deutlich wie für *Cu* und *Ni*, den Einsatzwinkel der Totalreflexion bestimmen und findet für 150 Volt etwa 70^0, für 100 Volt 67^0, für 50 Volt etwa 55^0. Der Winkel der Totalreflexion nimmt also ab mit zunehmendem Brechungsindex.

Man kommt zu quantitativen Angaben über den Brechungsindex von *KCl*, wenn man für *Ni* das innere Gitterpotential 18 Volt zugrunde legt und findet, daß dann das innere Gitterpotential von *KCl* höchstens $\pm$ 2 Volt betragen dürfte, ein Wert, der innerhalb der Versuchsfehler liegt. Für *KCl* ist also kein Brechungsindex von merklicher Größe anzunehmen. Dieses Ergebnis konnte auch durch direkte Elektronenbeugungsversuche an Sylvin bestätigt werden.

Zum Schluß sei ein weiteres Anwendungsgebiet dieser Methode angeführt: Man ist damit imstande, anomale Dispersionsbereiche der Elektronenwellen unmittelbar aufzufinden.

R. Wierl (Ludwigshafen), Starkeffekt und Polarisation. (Nach Versuchen gemeinsam mit H. Mark.)

Die relativen Intensitäten der Starkeffektkomponenten zeigen eine große Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen. Im Quereffekt ist eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Berechnung nach der Schrödingerschen Wellenmechanik für die p-Komponenten im Falle des bewegten Stoßleuchtens beobachtet. Die Versuchsbedingungen entsprechen dabei denjenigen, bei welchen die natürliche Polarisation des Kanalstrahlleuchtens beobachtbar ist. Im Falle des unpolarisierten Abklingleuchtens tritt eine von der Theorie abweichende Intensitätsverteilung auf. Der Einfluß eines elektrischen Querfeldes auf die Polarisation ist an den Aufspaltungsbildern daran zu erkennen, daß im polarisierten Leuchten die gesamte p-Intensität gegenüber der s-Intensität verstärkt ist, im Abklingleuchten aber gleich stark ist. Im elektrischen Parallelfeld tritt keine Änderung der Intensitätsverteilung auf. In dem beim Längseffekt auftretenden unsymmetrischen Aufspaltungsbild wird die mit der Theorie übereinstimmende Hälfte denjenigen Schwingungen zugeordnet, die durch Polarisation stärker angeregt sind. — Die Versuche werden ausführlich mitgeteilt in der Zeitschrift für Physik.

Diskussion.

Herr Rausch v. Traubenberg (Prag): Es ist besonders beachtenswert, daß die Schrödingersche Theorie für das Stoßleuchten erfüllt ist und nicht für das Abklingungsleuchten.

R. Suhrmann (Breslau), Beziehungen zwischen dem normalen lichtelektrischen Effekt und elektrischen Oberflächeneigenschaften verschiedener Metalle[1]).

Bestrahlt man eine Metalloberfläche mit spektral zerlegtem Licht, so beginnt sie bekanntlich von einer gewissen Wellenlänge — der „langwelligen Grenze" — an Elektronen zu emittieren, und die Menge der pro Lichtintensitätseinheit ausgelösten Elektronen, die „lichtelektrische Empfindlichkeit" steigt bei normal empfindlichen Metallen mit abnehmender Wellenlänge kontinuierlich an. Die Lage der langwelligen Grenze, sowie die Stärke des Anstieges sind bei ein und demselben Metall von der Gasbeladung des Metalles abhängig, und zwar nach einer von Hallwachs aufgestellten Theorie in der Weise, daß eine oberflächlich adsorbierte Gashaut den Elektronenaustritt hindert, während eine innere Gasbeladung ihn begünstigt. Glüht man z. B. eine Wasserstoff enthaltende Platinfolie wenige Sekunden im Hochvakuum, so steigt ihre lichtelektrische Empfindlichkeit an, wegen der Beseitigung der Oberflächenhaut (ihre langwellige Grenze rückt nach längeren Wellen vor), während sie durch weitere intensive und oft wiederholte Glühungen infolge der Beseitigung der inneren Gasbeladung mehr und mehr herabgesetzt wird[2]).

Der Gaseinfluß als solcher dürfte auf Grund einer größeren Anzahl von Arbeiten der letzten Jahre[3]) feststehen, die Natur der Gaswirkung hingegen bedarf noch der Aufklärung.

---

1) Die ausführliche Veröffentlichung mit allen Belegen erfolgt in der Zeitschr. f. Phys. — Für die Überlassung einiger wertvoller zu diesen Versuchen benötigten Instrumente bin ich der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sowie der Helmholtzgesellschaft zu verbindlichstem Danke verpflichtet.

2) M. Sende und H. Simon, Ann. d. Phys. **65**, 697, 1921; R. Suhrmann, Ann. d. Phys. **67**, 43, 1922.

3) Vgl. hierzu das Literaturverzeichnis in Gudden, Lichtelektr. Erscheinungen. Berlin 1928.

Digitized by Google

Was den herabmindernden Einfluß der Oberflächenhaut anbelangt, so ist es plausibel, daß oberflächlich adsorbierte Gase, namentlich, wenn sie elektronegative Eigenschaften besitzen wie Sauerstoff und Stickstoff, den langsamen Elektronen den Austritt aus dem Metall verwehren und dadurch die Empfindlichkeit der Metalloberfläche herabsetzen können; wie die innere Gasbeladung wirkt, glaube ich im folgenden auf Grund einer Reihe von neueren Versuchen zeigen zu können.

Die Versuche wurden mit Hilfe einer lichtelektrischen Zelle (Fig. 1) ausgeführt, deren elektrisch glühbare Kathode K aus einer dünnen Gold-, Silber- oder Platinfolie bestand. Als Anode diente die Innenversilberung der Zelle, die mit einem Einschmelzdraht A verbunden

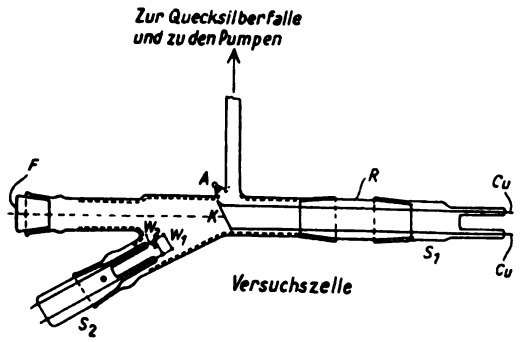


Fig. 1.

war. Der Kathode K schräg gegenüber befanden sich in einem seitlichen Ansatzrohr zwei glühbare Wolframdrähte W_1 und W_2. Brachte man in die Zelle Wasserstoff von 0,01 bis 0,001 mm Druck, und glühte den rückwärtigen Draht W_2 bis zur Glühelektronenemission, während an dem vorderen $W_1 + 30$ Volt lagen, so konnte man in dem Ansatzrohr Wasserstoff-Ionen erzeugen, die durch ein geeignetes elektrisches Feld auf die lichtelektrische Kathode K gezogen wurden. Durch dieses Beladen mit Wasserstoff-Ionen ließ sich die lichtelektrische Empfindlichkeit der Gold- und Silberoberflächen beträchtlich erhöhen, wie Fig. 2 zeigt. Andererseits konnte man sie durch Elektronenbombardement, indem man den vorderen Wolframdraht glühte und die abgegebenen Glühelektronen durch ein elektrisches Feld auf die Folienoberfläche lenkte, sehr stark herabmindern. Die Versuche waren an ein und derselben Folie beliebig oft zu reproduzieren[1]).

Als sie auch auf Platinfolien ausgedehnt werden sollten, stellte es sich heraus, daß man in diesem Falle nicht mit H^+-Ionen zu bombardieren brauchte, um die lichtelektrische Empfindlichkeit zu erhöhen, sondern daß es genügte, die durch Elektronenbombardement unempfindlich gemachte Folie wenige Sekunden bei etwa 1000° C im Hochvakuum zu glühen. Offenbar

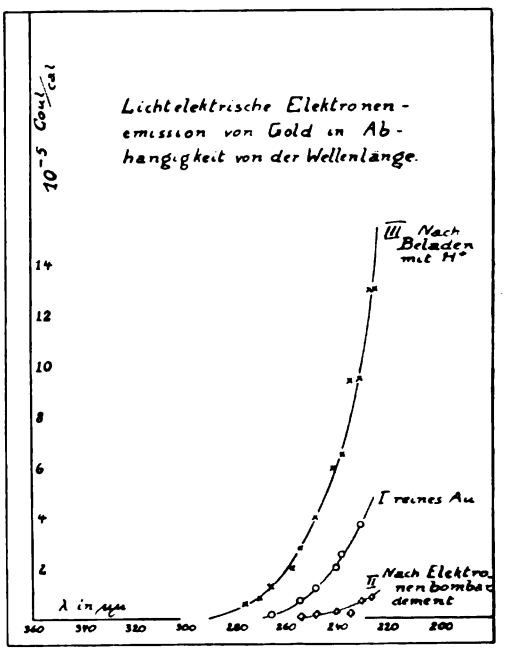


Fig. 2.

traten hierbei aus ihrem Innern Wasserstoff-Ionen an die Oberfläche, die ihre Empfindlichkeit in gleicher Weise erhöhten wie von außen aufgebrachte H^+-Ionen. Durch darauf folgendes Elektronenbombardement konnten sie wieder beseitigt werden. Auch dieser Vorgang war an ein und derselben Folie solange zu reproduzieren, bis ihr Gehalt an Wasserstoff schließlich zu gering wurde, als daß beim Glühen noch eine größere

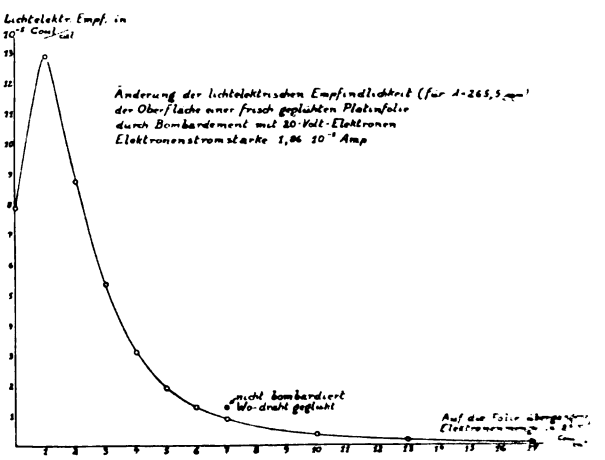


Fig. 3.

1) Über diese Versuche hat der Verf. auf der Bunsentagung Mai 1929 berichtet; sie sind in der Zeitschr. f. Elektrochem. 1929, S. 681 publiziert.

Digitized by Google

Menge von Wasserstoff-Ionen an ihre Oberfläche hätte gelangen können.

Der Einfluß des Elektronenbombardements auf die lichtelektrische Empfindlichkeit wurde nun beim Platin noch im einzelnen studiert. Fig. 3 gibt die Empfindlichkeit (in Coul./cal.) einer Platinoberfläche wieder, die man zunächst im Hochvakuum etwa 10 Sekunden geglüht hatte, und nun mit 20-Volt-Elektronen beschoß. Da es gleichgültig ist[1]), ob man 5 Minuten mit einem Elektronenstrom von $1{,}86 \cdot 10^{-5}$ oder 15 Minuten mit $0{,}62 \cdot 10^{-5}$ Amp. bombardiert, ist als Abszisse die Elektronenmenge in Coul./cm² Folienoberfläche[2]) aufgetragen, also das Produkt aus Zeit und Elektronenstrom. Das Merkwürdige ist nun, daß die Folienempfindlichkeit nicht sofort abnimmt, sondern beim Beginn des Bombardements zunächst ansteigt, und dann erst kontinuierlich abfällt.

Das Elektronenbombardement bewirkt also zwei entgegengesetzte Veränderungen des Zustandes der Metalloberfläche, wie man besonders deutlich aus den in den einzelnen Zuständen aufgenommenen Empfindlichkeitskurven ersieht (Fig. 4). Die gestrichelte Kurve I gibt die Empfindlichkeit der im

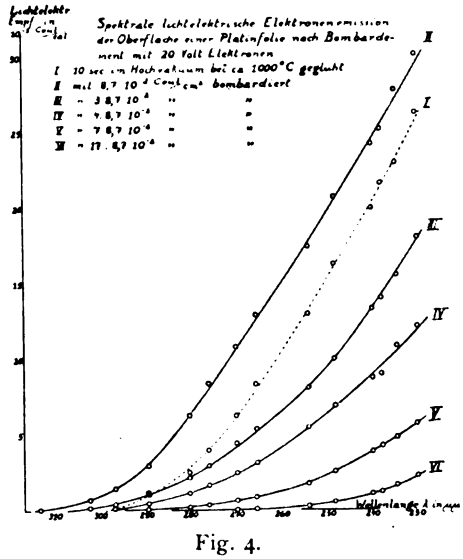


Fig. 4.

Hochvakuum 10 Sekunden geglühten Folie wieder; Kurve II die Empfindlichkeit im Maximum (der Kurve in Fig. 3), die Kurven III, IV, V und VI nach dem Überschreiten des Maximums. Man erkennt, daß die Kurven II bis VI einen ganz anderen Typus als Kurve I darstellen. Die frisch geglühte Folie (I) vermag an der langwelligen Grenze verhältnismäßig wenig Elektronen zu emittieren, während ihre Empfindlichkeit für kurzwelliges Licht relativ groß ist. Es ist also anzunehmen, daß auf ihr noch Teilchen sitzen, welche die langsamen Elektronen zurückhalten, während sie die schnellen ungehindert hindurchlassen. Durch das weitere Elektronenbombardement werden diese Teilchen entweder beseitigt,

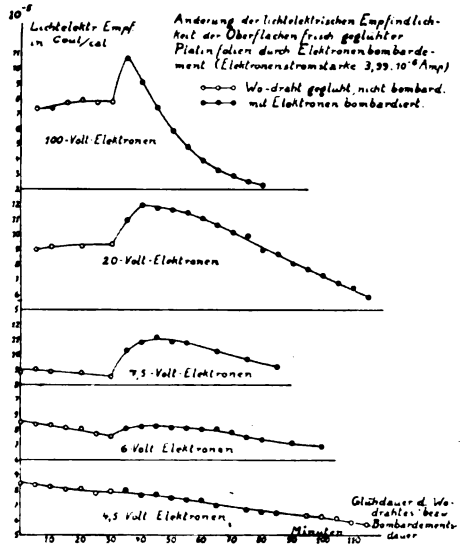


Fig. 5.

oder in Wasserstoff-Ionen umgewandelt, denn nach dem Überschreiten des Maximums haben alle Empfindlichkeitskurven ein durchaus einheitliches Aussehen. Jetzt überwiegen also die Wasserstoff-Ionen auf der Metalloberfläche. Sie werden durch die aufprallenden Elektronen neutralisiert und verlassen dabei die Platinfolie. Die Empfindlichkeitskurven biegen sich daher gleichmäßig zur Abszisse herab.

Auf die Ionisierung von adsorbierten Teilchen zu Beginn des Elektronenbombardements deutet noch ein anderer Umstand hin. Variiert man nämlich die Elektronengeschwindigkeit, so ergibt sich, daß eine bestimmte Minimalgeschwindigkeit erforderlich ist, damit das Maximum auftritt. Dies zeigt Fig. 5, deren Kurven mit sehr kleinen Bombardementsströmen von $4 \cdot 10^{-6}$ Amp. aufgenommen wurden. Da der emittierende Wolframdraht bei Anwendung der kleinen Potentiale verhältnismäßig stark geheizt werden mußte, um genügende Elektronenströme zu liefern, glühte man ihn in jedem Fall zunächst mehrere Male je 5 oder 10 Minuten, ohne das beschleunigende Potential an die Folie zu legen; hierdurch überzeugte man sich, daß die bei angelegtem Potential erhaltene Empfindlichkeitsänderung wirklich nur auf das Elektronenbombardement zurückzuführen war. Wie man

1) Wie besondere Versuche zeigten.

2) Die dem Elektronenstrom ausgesetzte Oberfläche betrug $4 \cdot 16$ mm².

Digitized by Google

sieht, ist das Maximum an eine bestimmte Elektronengeschwindigkeit zwischen 4,5 und 6 Volt gebunden. Ob auch der spätere Empfindlichkeitsabfall eine Minimalgeschwindigkeit erfordert, kann man nach den bisherigen Versuchen noch nicht mit Gewißheit angeben.

Das Schwellenpotential zwischen 4,5 und 6 Volt erscheint als Ionisierungspotential zunächst etwas niedrig, doch muß man bedenken, daß es sich nicht um freie sondern um absorbierte Teilchen handelt, die offensichtlich durch das Feld der Metalloberfläche stark deformiert sind. Es ist möglich, daß die neben den Wasserstoff-Ionen an der Oberfläche der frisch geglühten Platinfolie sitzenden Teilchen Wasserstoff-Atome sind, deren Ionisierung durch das Elektronenbombardement die anfängliche Empfindlichkeitserhöhung hervorruft.

Das Ergebnis der geschilderten Versuche läßt sich in kurzen Worten zusammenfassen:

Eine wirklich reine Platin-, Gold- oder Silberoberfläche vermag im Quarzultraviolett keine oder nur sehr wenige Elektronen zu emittieren.

In Ionenform adsorbierter Wasserstoff vermag die langwellige Grenze der Erregbarkeit weit vorzuschieben und die Empfindlichkeit stark zu erhöhen.

Die innere Gasbeladung (bei Wasserstoff absorbierenden Metallen) bewirkt, daß beim kurzen Glühen der Metallfolie im Hochvakuum Wasserstoff-Ionen und vermutlich auch Wasserstoff-Atome aus ihrem Innern an die Oberfläche treten, und die ersteren die erwähnte Verschiebung der langwelligen Grenze hervorrufen.

Diskussion.

Herr Pringsheim (Berlin): Haben Sie sich eine Meinung über die Art der Wirkung der H^+-Ionen gebildet?

Der Vortragende: Ihre Wirkung besteht wohl darin, daß sie, ähnlich wie an Platinoberflächen adsorbierte Alkalimetallatome, eine Doppelschicht in der Metalloberfläche bilden, durch welche die Austrittsarbeit herabgesetzt wird.

Herr W. Schottky (Siemensstadt): Ich empfinde es als sehr befriedigend, daß Herr Suhrmann die Wirkung des Wasserstoffs auf einen Oberflächen- und nicht auf einen Volumeffekt zurückführen konnte; es handelt sich ja bei den Modifikationen lichtelektrischer Vorgänge wohl stets im wesentlichen um eine Beeinflussung der Austrittsarbeit, und diese pflegt ja im allgemeinen viel stärker durch Änderungen des elektrischen Dipolcharakters der Oberfläche als durch mäßige Änderungen des Körperinnern beeinflußt zu werden.

Was mir noch Bedenken macht, ist die Annahme von Herrn S., daß oberflächlich adsorbierte Wasserstoffatome durch ein Elektronenbombardement in ihren elektrischen Eigenschaften verändert werden sollen. Man wird wohl kaum bei angelagerten Wasserstoffatomen eine derartige Resistenz gegenüber einer Elektronenabspaltung annehmen können, daß solche Atome in zwei verschiedenen, wahlweise herstellbaren Zuständen auf der Oberfläche existieren[1]).

1) Anmerkung bei der Korrektur: In einer gemeinsamen Besprechung zwischen den Herren Suhrmann, H. Simon und Schottky wurde am Abend des Vortragstages folgende Erklärung der von Herrn S. beobachteten Effekte des Elektronenbombardements für die wahrscheinlichste gehalten: Es werden unter der Wirkung der auftreffenden Elektronen dauernd Wasserstoffatome von der Oberfläche entfernt. Der zunächst zu beobachtende Anstieg der Empfindlichkeit beruht darauf, daß die Stärke der den Elektronenaustritt begünstigenden Doppelschicht mit der Zahl der adsorbierten Wasserstoffatome nicht dauernd ansteigt, sondern von einer gewissen optimalen Besetzung an wieder abnimmt. Bei optimaler Bedeckung sitzen die Wasserstoffatome gewissermaßen als positive Ionen in der Metalloberfläche (das Elektron des Wasserstoffatoms wird in das Metall hineingezogen) und bilden dadurch eine den Elektronenaustritt begünstigende Doppelschicht mit der positiven Belegung nach außen. Bei stärkerer Besetzung mit Wasserstoffatomen als der optimalen kann die Wechselwirkung der polarisierten Atome aufeinander und die Entfernung von der die Polarisation hervorrufenden metallischen Unterlage die effektive Doppelschicht wieder verkleinern und damit den Austritt der Elektronen erschweren. Dadurch kommt der anfänglich gegenläufige Charakter der Empfindlichkeits-Zeit-Kurve während des Bombardements zustande.

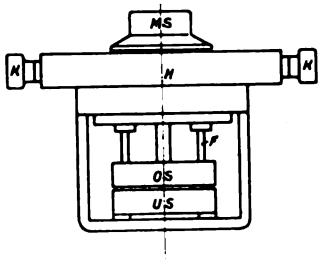
F. Hehlgans (Berlin), Über die Abhängigkeit einiger elektrischer und elektrooptischer Konstanten von Nitrobenzol und Nitrotoluol vom Reinheitsgrade. (Aus dem Forschungsinstitut der A.E.G.)

Ich berichte hier kurz über Versuche zur Bestimmung der Abhängigkeit einiger elektrischer und elektrooptischer Konstanten von Nitrobenzol und Meta- bzw. Orthonitrotoluol vom Reinheitsgrade. Die Reinigung der Stoffe erfolgte durch ein kombiniertes Verfahren, das sich aus Filtrationen, Behandlung mit basischen Oxyden, vor allem mit Al. Oxyd, Destillation bei vermindertem Druck (Vakuum einer Wasserstrahlpumpe bis zu ca. 10 mm *Hg*) und elektrochemischer Reinigung durch die Einwirkung eines elektrostatischen Feldes zusammensetzte. In Abhängigkeit vom Reinheitsgrade der genannten Stoffe wurden nicht nur ihre elektrooptische Kerrkon-

Digitized by Google

stante und elektrische Leitfähigkeit, sondern auch ihre elektrische Durchschlagsfestigkeit und ihre Dielektrizitätskonstanten einer experimentellen Untersuchung unterzogen. Die Versuche wurden angeregt durch die technischen Anforderungen bei dem von der A.E.G. entwickelten Verfahren zur Aufnahme von Tonfilmen mittels Kerrzellen.

Zur Messung der Leitfähigkeit diente der in der Fig. 1 gezeichnete Meßspalt. Mit dem aus



MS Mikrometerschraube
K Anschlußklemme
H Spalthalter
OS Oberer Spaltteil
US Unterer Spaltteil
F Führungen

Fig. 1. Meßspalt.

Elfenbein hergestellten Halter H ist der untere Spaltteil US starr verbunden, während der obere Spaltteil OS mittels der Mikrometerschraube MS und den Führungen F parallel zum unteren Spaltteil verschoben werden kann. Die Mikrometerschraube MS trägt eine in 50 Grade eingeteilte Trommel, welche in Verbindung mit einer auf dem Halter H befestigten Marke eine Abstandsänderung der Spaltteile auf $^1/_{100}$ mm genau abzulesen gestattet. Als Elektrodenmaterial wurde meist vergoldetes Messing verwandt. Der Spalt gestattete eine Vergrößerung der Feldstärke in dem Raume zwischen den Elektroden sowohl durch Erhöhung der Spannung bei konstantem Elektrodenabstand als auch durch Verringerung des Abstandes der Spaltteile bei konstanter angelegter Spannung. Die Zellenwiderstände in Abhängigkeit von der Feldstärke wurden mittels empfindlicher Strom- und Spannungsmesser in bekannter Weise bestimmt.

Beim Anlegen einer Gleichspannung an den Meßspalt zeigt sich nach einem anfänglich starken Stromstoß ein langsames Abklingen des hindurch gehenden elektrischen Stromes auf einen konstanten Wert. Dieser Abklingungsvorgang, der auf elektrolytische Vorgänge in der Zelle zurückzuführen ist, verläuft um so schneller, je reiner das Material ist und ist bei gut gereinigtem Material in ca. sechs Minuten beendet.

Die Steigerung des spezifischen Widerstandes durch das angewandte Reinigungsverfahren ist recht beträchtlich; wie die Tabelle I für Nitrobenzol zeigt, erfolgt eine Steigerung des spezifischen Widerstandes von Nitrobenzol von ca. $5 \cdot 10^7$ Ohm/cm³ auf ca. $1 \cdot 10^{10}$ Ohm/cm³. Da die erhaltenen Meßwerte ziemlich stark streuen, sind nur diese angenäherten Mittelwerte angegeben.

Tabelle I.

Vergrößerung der spezifischen Widerstände von Nitrobenzol mit wachsender Reinheit.

handelsübliches Nitrobenzol, dasselbe filtriert	$\sim 5 \cdot 10^7$ Ohm/cm³
dasselbe elektrochem. gereinigt	$\sim 8 \cdot 10^7$ Ohm/cm³
dasselbe mit Oxyd behandelt	$\sim 8 \cdot 10^9$ Ohm/cm³
dasselbe mit Barium-Oxyd und Holzkohle	$\sim 3 \cdot 10^9$ Ohm/cm³
mit Oxyd behandelt, im Vakuum destilliert	$\sim 1 \cdot 10^{10}$ Ohm/cm³

Die Fig. 2 und 3 zeigen Kurven der Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von Nitrobenzol von der Feldstärke. Die Kurven zeigen einen aufsteigenden Ast und einen absteigenden, zwischen diese beiden Kurventeile

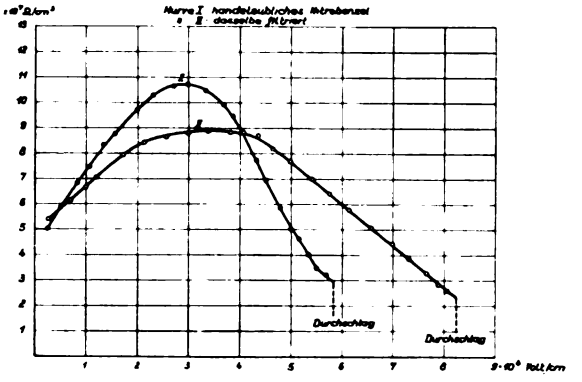


Fig. 2. Spezifischer Widerstand von handelsüblichem Nitrobenzol und filtriertem Nitrobenzol in Abhängigkeit von der Feldstärke (bei 18° C).

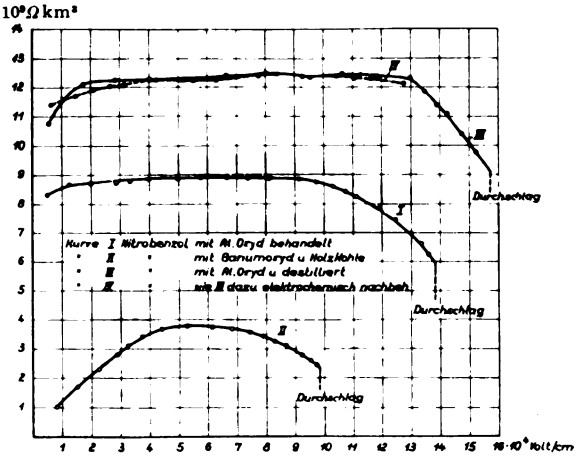


Fig. 3. Spezifischer Widerstand von Nitrobenzol in Abhängigkeit von der Feldstärke (bei 18° C).

Digitized by Google

schiebt sich ein mit wachsender Reinheit immer länger werdender geradliniger Teil der Kurven, welcher große Teile des aufsteigenden bzw. absteigenden Astes verdrängt. Der absteigende Ast zeigt die bekannte Erscheinung, daß die Leitfähigkeit mit wachsender Feldstärke schon lange vor Erreichung der Durchbruchsfeldstärke wächst. Interessant hierbei ist, daß der spezifische Widerstand mit wachsendem Felde bei gut gereinigten Stoffen nicht so schnell abnimmt wie bei den handelsüblichen Präparaten, so daß der Durchschlag sehr plötzlich erfolgt. Der aufsteigende Ast der Kurven findet seine Erklärung durch die erwähnten zeitlichen Vorgänge beim Anlegen des Feldes, es tritt nämlich zunächst eine elektrochemische Reinigung des Stoffes ein, wodurch der scheinbare spezifische Widerstand erhöht wird. Das Kürzerwerden des aufsteigenden Astes mit wachsendem Reinigungsgrade stützt diese Deutung des Vorganges. Bei den Messungen erwies es sich als prinzipiell gleichgültig, ob die Feldstärke durch Verringerung des Elektrodenabstandes oder durch Erhöhung der angelegten Spannung vergrößert wurde. Die Messungen mit Nitrotoluol brachten prinzipiell nichts Neues.

Mit derselben Anordnung wurden auch die Durchschlagsfeldstärken der untersuchten Flüssigkeiten bestimmt, und zwar nur bei ebenen Elektroden. Die Tab. II zeigt für Nitrobenzo

Tabelle II.

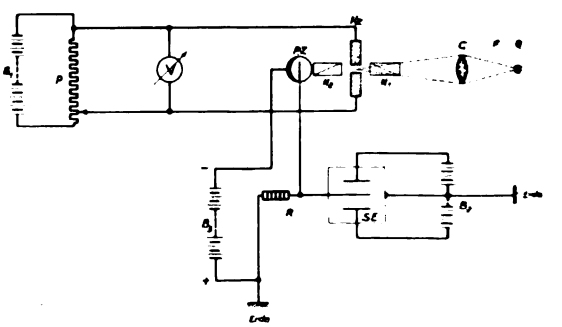
Vergrößerung der elektrischen Festigkeit von Nitrobenzol mit wachsender Reinheit.

handelsübliches Nitrobenzol	$\sim 4{,}8 \cdot 10^4$ Volt/cm
dasselbe filtriert	$\sim 6{,}0 \cdot 10^4$ Volt/cm
dasselbe mit Al. Oxyd behandelt	$\sim 12{,}9 \cdot 10^4$ Volt/cm
mit Al. Oxyd behandelt u. im Vakuum destilliert	$\sim 14{,}5 \cdot 10^4$ Volt/cm
dasselbe im elektr. Felde gerein.	$\sim 15{,}2 \cdot 10^4$ Volt/cm
Nitrobenzol mit Bariumoxyd u. Holzkohle behandelt	$\sim 9{,}3 \cdot 10^4$ Volt/cm

die Verbesserung der elektrischen Festigkeit von Nitrobenzol mit wachsender Reinheit des Materials, es wurde eine Erhöhung derselben von ca. $5 \cdot 10^4$ Volt/cm auf $15 \cdot 10^4$ Volt/cm beobachtet. Wird das Feld durch Verkleinerung des Elektrodenabstandes bei konstant angelegter Spannung vergrößert, so liegen die gefundenen Werte der Durchschlagsfeldstärke durchschnittlich (bis 25 Proz.) höher als bei Feldvergrößerung durch Spannungserhöhung, und zwar ist diese Festigkeitserhöhung besonders augenfällig bei Spaltgrößen unterhalb $^1/_4$ mm. Augenscheinlich kommt es bei der Durchbruchsfeldstärke nicht nur auf eine bestimmte Feldstärke, sondern auch auf eine notwendige Mindestenergie an. Bei der Untersuchung zeigten sich die bekannten Vorentladungserscheinungen, die nicht zu einem ständigen Durchbruch führen, und zwar am häufigsten bei nicht oder nur wenig gereinigtem Nitrobenzol. Diese Vorentladungen verdanken ihre Entstehung dem Wassergehalt der Flüssigkeit. An und für sich schien es gleichgültig zu sein, welches Metall als Elektroden verwandt wurde, doch bewiesen Versuche, daß bei gleichbehandelter Oberfläche von den unedlen Metallen Messing und Nickel eine höhere Durchschlagsfeldstärke ergaben. Je sorgfältiger die Oberfläche der Elektroden behandelt war, um so höher lag die Durchbruchsfeldstärke. Wünschenswert ist eine sorgfältige Trocknung und Entgasung der Elektroden, da anhaftende Flüssigkeitsschichten und adsorbierte Gase Veranlassung zu Vorentladungen geben.

Bei Aufnahmen von Lichtspannungscharakteristiken mit weißem Licht für die Zwecke von Tonfilmaufnahmen zeigte sich bei Verwendung von Nitrobenzol von verschiedenem Reinheitsgrade, daß die „mittlere" Kerrkonstante der Anordnung mit wachsender Reinheit des Stoffes zunahm. An diesen Befund knüpfte sich die Vermutung, daß die bekanntlich große Streuung der Werte für die Kerrkonstante des Nitrobenzols in der Literatur auf geringe Einheitlichkeit des verwandten Materials zurückzuführen sei. Eine Entscheidung über diese Frage wurde nun durch Messungen mit monochromatischem Licht gesucht, wobei das Licht wegen der geforderten großen Lichtausbeute nicht durch prismatische Zerlegung von weißem Licht erzeugt wurde, sondern mit Hilfe einer Quecksilberdampflampe und der von Zeiß ausgebildeten Spezialfilter, die den durchgehenden Spektralbereich ausreichend einengen.

Die Fig. 4 zeigt schematisch die verwandte



Q = Lichtquelle, F = Filter, C = Kondensor, N_1 = Nicolsches Prisma, N_2 = Nicolsches Prisma, KZ = Kerrzelle, $P.Z.$ = Photozelle, V = Voltmeter, P = Potentiometer, B_1 = Batterie, B_2 = Batterie, B_3 = Batterie, R = Hochohmwiderstand, SE = Saitenelektrometer.

Fig. 4. Versuchsanordnung zur Messung der elektrooptischen Kerrkonstanten von Nitrobenzol usw.

Digitized by Google

Versuchsanordnung. Von der Lichtquelle Q gelangt das Licht durch das Filter F und die Kondensorlinse C, die Nikols N_1 und N_2, deren Polarisationsebenen unter 45^0 zum Kerrzellenspalt Kz gekreuzt sind, zur Photozelle P—Z. Die Kerrzellenspannung wird der Batterie B_1 über das Potentiometer P entnommen und mittels des Voltmeters V gemessen. SE ist ein Edelmannsches Saitenelektrometer, R ein Hochohmwiderstand von $5 \cdot 10^8$ Ohm nach Krüger. Die Anordnung gestattet, in bekannter Weise den durch die Zelle P—Z fließenden Photostrom zu messen, der ein Maß ist für den durch die Kerrzelle fließenden Lichtstrom.

Die Fig. 5 zeigt eine Kerrzellencharakteristik für Nitrotoluol als Dielektrium. Infolge der

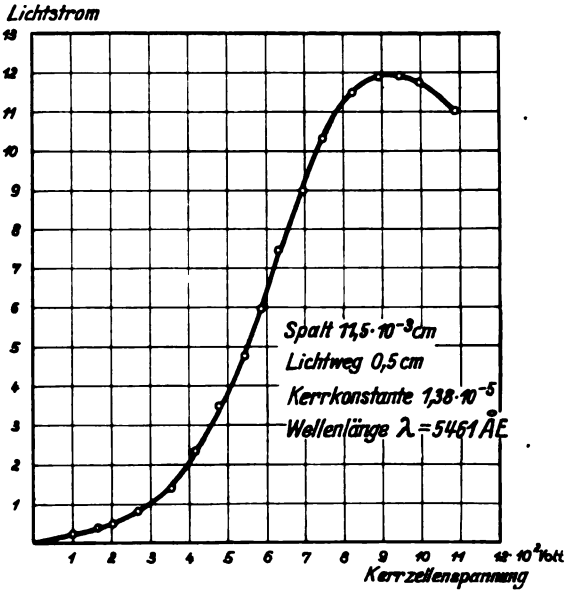


Fig. 5. Lichtspannungscharakteristik einer Nitrotoluol-Kerrzelle.

durch den Reinigungsprozeß erhöhten Durchschlagsfestigkeit ist es hier wohl zum ersten Male gelungen, mit Nitrotoluol in der beschriebenen Anordnung bis zu so hohen Feldstärken zu messen.

Dieser Erfolg des Reinigungsverfahrens wird noch deutlicher durch die nächste Fig. 6, welche die Lichtspannungscharakteristik für eine Nitrobenzolkerrzelle bei einer Lichtwellenlänge $\lambda =$ 5461 Å $Æ$ zeigt. Es konnte bis zu einem Gangunterschied von 3 λ gemessen werden, was insofern bemerkenswert ist, als noch Ilberg in seiner im vorigen Jahre erschienenen Arbeit die Möglichkeit einer solchen Messung verneinen zu müssen glaubte wegen der geringen Isolationsfestigkeit des Materials und in jedem Falle einen Lichtweg im Kerrkondensator von mehreren Zentimeter Länge für unerläßlich hielt, während hier die Messung mit einem Lichtweg von nur 0,5 cm ausgeführt wurde. Die Messungen erwiesen sich übrigens leicht reproduzierbar und wurden auf Veranlassung des Verfassers von einigen Herren

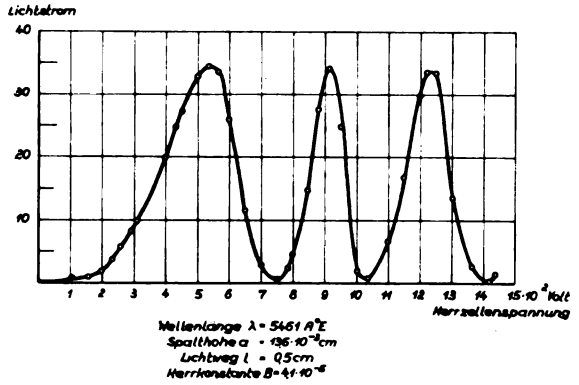


Fig. 6. Licht-Spannungscharakteristik einer mit gereinigtem Nitrobenzol gefüllten Kerrzelle.

des A.E.G.-Forschungs-Instituts zur Kontrolle wiederholt.

In der Fig. 7 sind in graphischer Darstellung die Meßresultate für Nitrobenzol als Dielektrikum aufgetragen. Abszissen sind die Lichtwellenlängen λ in $\mu\mu$, Ordinaten die gefundenen Kerrkonstanten. Kurven I und II zeigen die von Lyon bzw. Ilberg gefundenen Resultate, die

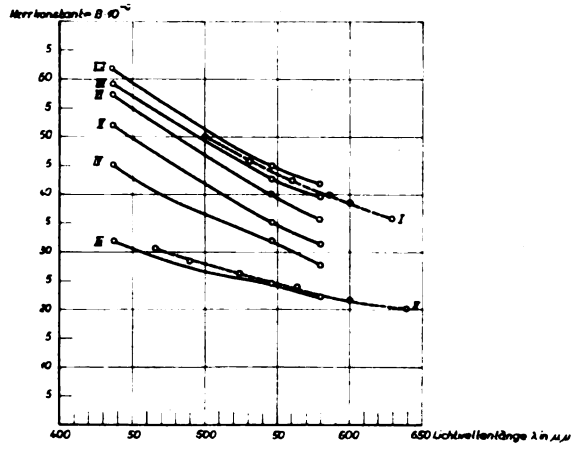


Fig. 7.

Kurve I nach Lyon; Kurve II nach Ilberg; Kurve III handelsübl. Nitrobenzol filtriert; Kurve IV m. Bar. Oxyd und Holzkohle gereinigt; Kurve V m. Al. Oxyd gereinigt; Kurve VI m. Al. Oxyd gereinigt und destilliert; Kurve VII und VIII mehrfach destilliert.

Kurven III bis VIII das Ergebnis der eigenen Messungen. Die Diskrepanz zwischen den Kurven von Ilberg und Lyon ist wohl durch die verschiedene Beschaffenheit des Materials zu erklären, denn mit wachsender Reinheit entfernen sich die Kurven der eigenen Messungen

Digitized by Google

von der Ilbergschen und nähern sich der von Lyon, die sogar überschritten wird. Die Messungen mit Nitrotoluol boten nichts prinzipiell Neues, als bester Wert der Kerrkonstanten wurde dabei für Metanitrotoluol und $\lambda = 5461$ Å E der Wert $1{,}43 \cdot 10^{-4}$ ermittelt.

Tabelle III.

Übersicht der erreichten Verbesserung der Materialkonstanten von Nitrobenzol.

Stoff	Spez. Widertand Ohm/cm³	Durchschlagsfeldstärke Volt/cm³	Kerrkonstante bei $\lambda = 5461$ Å·E	Diel. Konst.
handelsübl. Nitrobenzol	$\sim 5 \cdot 10^7$	$\sim 5 \cdot 10^4$	$22 \cdot 10^{-6}$	$\sim 36{,}4$
best gereinigtes Nitrobenzol	$\sim 1 \cdot 10^{10}$	$\sim 15 \cdot 10^4$	$41 \cdot 10^{-6}$	$\sim 38{,}4$

Zum Schluß seien noch einige Messungen über die Änderung der Dielektrizitätskonstanten mit wachsendem Reinheitsgrade erwähnt. Angewandt wurde das bekannte Verfahren von Nernst für unvollkommene Isolatoren in der von Tangl getroffenen Abänderung zur Messung kleiner Änderungen der Dielektrizitätskonstanten.

Bei Nitrobenzol wurde in dieser Weise eine Änderung der Dielektrizitätskonstanten von 36,4 auf 38,4 also um 5,5 Proz., bei Metanitrotoluol eine solche um 4,6 Proz. von 28,0 auf 29,3 ermittelt. Da in die elektrooptische Kerrkonstante die Dielektrizitätskonstante eingeht, ist durch das Anwachsen der letzteren auch das beobachtete Anwachsen der ersteren mit erklärt.

Diskussion.

Herr M. Wolfke (Warschau): Der Reinheitsgrad der „chemisch reinen" Präparate ist auch für die Präzisionsmessungen der Dielektrizitätskonstante bei weiten nicht ausreichend, die Empfindlichkeit der Dielektrizitätskonstantemessung im bezug darauf ist ungefähr von gleicher Größenordnung wie die optischen Methoden.

Herr H. G. Möller (Hamburg): Legt man an eine Kerrzelle Spannung, so zeigt die Beobachtung der Kerrkonstante, daß die Leitfähigkeit in der Mitte am größten, an den Elektroden kleiner ist. Daraus ist zu schließen, daß die leitende Verunreinigung an den Elektroden verarmt. Aus der Ungleichmäßigkeit der Verarmung ist zu schließen, daß die Verunreinigung eine Säure ist. Die abgeschiedenen Gase (H_2) werden an den Elektroden absorbiert und gehen bei Umkehr der Spannung wieder in Lösung. Die Beobachtungen stammen von Rolf Möller.

Herr Pringsheim (Berlin): Ist die Wirkung der einzelnen Reinigungsprozesse auf die Isolation und auf die Kerrkonstante parallel?

Herr Hehlgans (Berlin): Ein ziemlich weitgehender Parallelismus der Wirkung der einzelnen Reinigungsverfahren wurde in der Tat in bezug auf die Erhöhung der D.K. und der elektrooptischen Kerrkonstanten beobachtet, was ja auch naheliegend ist; dagegen verlief die Steigerung des spezifischen Widerstandes und der elektrischen Festigkeit keineswegs parallel der Verbesserung der erstgenannten Materialkonstanten.

A. Deubner (Köln), Eine empfindliche Methode zur Vergleichung von Elektrolytwiderständen bei Hochfrequenz[1]).

Während die bisherigen Methoden, Elektrolytwiderstände bei Hochfrequenz zu vergleichen, im wesentlichen auf demselben Prinzip beruhen, nämlich auf Messung der Dämpfung eines den Elektrolyten enthaltenden Schwingungskreises durch die Amplitude, zu der ihn ein Röhrensender aufschaukelt, ist in dieser Untersuchung der neue Weg beschritten worden, diesen Schwingungskreis in den Röhrensender selbst hineinzunehmen und die Rückkopplung so schwach zu machen, daß das System eben noch schwingt. Es entsteht so eine Art Kompensationsmethode, bei der der negative Widerstand der Rückkopplung den positiven Dämpfungswiderstand kompensiert.

Die Versuchsanordnung ist ein gewöhnlicher Röhrensender in Spannungsteilerschaltung, Fig. 1,

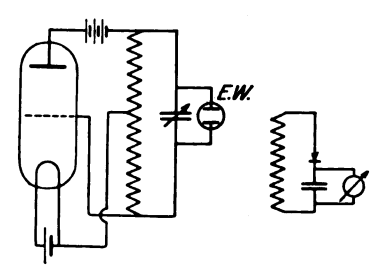


Fig. 1.

dessen Kondensator der Elektrolytwiderstand (E.W.) (Kapazität etwa 5 Proz. der Hauptkapazität) parallel gelegt wird. Die Schwingfähigkeit des Senders wird durch Änderung der Anoden-

1) Vortrag wurde aus äußeren Gründen nicht gehalten.

Digitized by Google

spannung variiert. Der E.W. ist so konstruiert, daß er von verschiedenen Elektrolyten nacheinander durchströmt wird, die ihm durch ein geeignet gebautes System von Leitungen und fernsteuerbaren Quetschhähnen zugeführt werden. Die Schwingungsintensitäten, die bei den verschiedenen Füllungen sich einstellen, werden durch einen aperiodischen Detektorkreis mit Zeigergalvanometer gemessen. Es ändert sich dann z. B. der Ausschlag des Galvanometers von 30 auf 90 Skalenteile, wenn der im E.W. befindliche Elektrolyt seine Leitfähigkeit um 2 Proz.

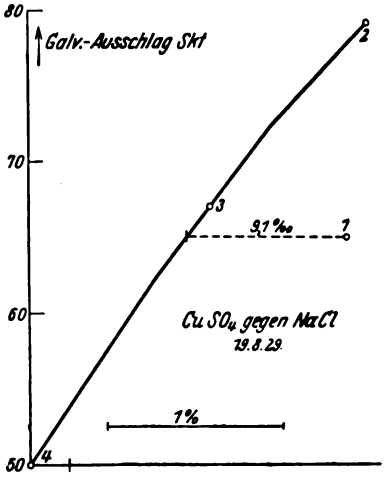


Fig. 2.

verringert. Vergleicht man auf diese Weise z. B. eine Reihe wenig voneinander verschiedener *NaCl*-Lösungen und trägt über der N.F.-Leitfähigkeit als Abszisse die Galvanometerausschläge als Ordinaten auf, so erhält man sehr nahe eine Gerade. Nimmt man aber z. B. eine $MgSO_4$-Lösung dazu, so bleibt der zu dieser gehörige Ausschlag erheblich hinter dem zurück, den die bei N.F. gleichleitende *NaCl*-Lösung geben würde. In Fig. 2 ist solch eine Kurve für *NaCl*-Lösungen mit einem Meßpunkt für $CuSO_4$ dargestellt. Die Galvanometerausschläge reproduzieren sich stets so gut, daß man wohl behaupten kann, die Hochfrequenzmessung sei genauer als die Niederfrequenzmessung in der Kohlrausch-Brücke, die etwa 0,5 Promille beträgt. Da noch Temperaturfehler dazu kommen, wollen wir aber vorläufig nicht mehr als 1 Promille Genauigkeit beanspruchen.

Eine wesentliche Frage ist die, ob Änderungen der D. K. eine Rolle spielen. Hier kommt uns die Eigenschaft des Röhrensenders zu Hilfe, die darin besteht, daß beim Durchdrehen des Hauptkondensators ein Maximum in der Schwingungsintensität auftritt. Dieses ist ziemlich flach, so daß wir in seinem Gebiet den Drehkondensator einige Grade drehen können, ohne den Galvanometerausschlag zu ändern. Einflüsse kleiner Änderungen der D. K. sind also bei Messung in diesem Maximum als praktisch vollkommen ausgeschaltet anzunehmen.

Von Ergebnissen seien zunächst die Messungen an 2-2-wertigen Ionen angeführt. Fig. 3 zeigt in der ausgezogenen Kurve den Differenzeffekt ein-einwertiger und zwei-zweiwertiger Salze, wie er sich aus den Tabellen der zweiten Debye-Falkenhagenschen Publikation berechnet. Die Meßpunkte liegen zwar, abgesehen von einem, alle 1—2 Promille unter der theoretischen Kurve[1]), doch ist der Verlauf sehr zufriedenstellend.

Hochwertige Salze gaben, wie erwartet, große Effekte; Einzelheiten hierüber sollen der ausführlichen Arbeit vorbehalten bleiben. Dagegen soll

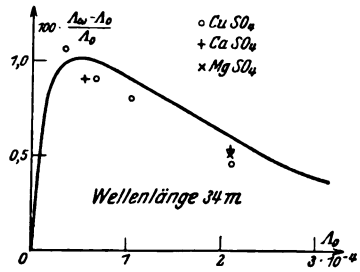


Fig. 3.

noch eine Überraschung bei Säuren erwähnt werden. *HCl* gibt mit *NaCl* verglichen eine Verringerung der Leitfähigkeit bei hohen Frequenzen, zieht man den Erhöhungseffekt für Kochsalz in Rechnung, so bleiben immer noch mehr als 3 Promille Leitfähigkeitsverringerung für *HCl* ($\Lambda = 10^{-4}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$, Welle = 35 m) übrig. Der Effekt hat sich bisher in dreimaliger Messung vollkommen jedesmal wiedereingestellt. Es wäre möglich, daß hier eine Wirkung des von Hückel angenommenen Leitungsmechanismus des *H*-Ions vorliegt, die Größenordnung des Effekts ließe sich damit vereinbaren. Andererseits aber bietet sich hier vielleicht ein Weg zur Erklärung der zu kleinen Effekte der 2-2-wertigen Ionen durch Hydrolyse. Sind (z. B. in $CuSO_4$) *H*-Ionen an der Leitung beteiligt, so wirkt ihr Effekt dem der 2-2-wertigen Ionen entgegen und verkleinert ihn merklich. Bei höheren Konzentrationen muß die Wirkung der Hydrolyse abnehmen, wie denn

1) Die Diskrepanz ist sogar noch etwa $^1/_2$ Promille größer, da die Kurve den Effekt relativ zur Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung gibt, die Meßpunkte aber relativ zur wirklich vorhandenen Leitfähigkeit, die kleiner ist.

Digitized by Google

auch Rieckhoff und Zahn bei ihren Versuchen nichts derartiges gefunden haben[1]).

Die ausführliche Veröffentlichung dieser Untersuchung erfolgt in Kürze in den Annalen der Physik. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche diese Arbeit ermöglichte, sei auch hier mein herzlicher Dank ausgesprochen.

Zusatz bei der Korrektur: Zum gleichen Gegenstand ist kürzlich eine Mitteilung von Brendel, Mittelstaedt und Sack erschienen (Physik. Zeitschr. **30**, 576, 1929). Ihre Meßwerte weichen bei den höheren Konzentrationen in sehr ähnlicher Weise wie hier von der Theorie ab.

Literaturverzeichnis:

P. Debye und H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 401, 1928.
E. Hückel, Zeitschr. f. Elektrochem. **34**, 546, 1928.
H. Rieckhoff, Ann. d. Phys. **2**, 577, 1929.

1) Zusatz bei der Korrektur: Nach neueren Untersuchungen an $CaSO_4$-Lösungen, die genau dieselbe Kurve liefen wie $CuSO_4$, obwohl bei ihnen Hydrolyse kaum in Frage kommt, lassen diese Betrachtungen sich wohl nicht aufrecht erhalten.

E. G. Pringsheim (Prag), Die Bedeutung der Physik für die Biologie.

Die Aufgabe, die mir gestellt worden ist, könnte ich auf verschiedene Weise zu lösen versuchen. Z. B. könnte ich darlegen, was sich Physik und Biologie gegenseitig verdanken, wobei der Vorteil nicht so einseitig auf Seiten der Biologie wäre, wie Sie vielleicht denken. Daran könnte ich etwa die Probleme anschließen, zu deren Lösung die Hilfe der Physik nötig sein wird. Dabei wäre es aber erforderlich, weiter auszuholen als das an dieser Stelle möglich wäre, weil die Dinge, um die es sich handelt, größtenteils dem gegenwärtigen Hauptzuge der Physik fern liegen. Und dennoch hätte ich nur an Einzelheiten erinnern können, während es mir gerade darauf ankommt, die grundsätzliche Stellung der heutigen Biologie zu den Fragen darzulegen, welche mit Hilfe physikalischer Methoden in Angriff genommen werden können. Hierbei soll das Wort Physik im Sinne von exakter Wissenschaft verwendet werden. Wie wir noch sehen werden, gelange ich auf diese Weise dazu, die Problemstellung der Biologie überhaupt zu erörtern.

Die Physik geht darauf aus, ihre Untersuchungen an möglichst einfachen und übersichtlichen Gebilden vorzunehmen um den Grundgesetzen näher zu kommen, deren Vorhandensein selbstverständliche Voraussetzung aller Forschung ist. Diese Hauptforderung jeder experimentellen Wissenschaft kann von der Biologie nur sehr mangelhaft erfüllt werden, weil sie es mit einem verwickelten System, dem Organismus oder zum mindesten der Zelle zu tun hat. Es bleibt ihr daher nur übrig, wenigstens die sonstigen Versuchsbedingungen möglichst einfach zu gestalten, und, da es sich immer um die Reaktion des Organismus auf irgendwelche Veränderungen der Außenwelt handeln wird, nach Möglichkeit nur einen Faktor zu variieren. Schon das erweist sich oft als sehr schwierig, da ja natürlich nicht die Außenfaktoren, sondern die im Versuchssystem eingreifenden maßgebend sind, die in ihrer Wirkung oft kaum erkennbar sein werden. So ändert sich z. B. mit der Temperatur der Gasgehalt der Körperflüssigkeiten, mit der Einwirkung eines Salzes die osmotische Konzentration und oft auch die H-Ionenkonzentration, mit der Belichtung die Temperatur usw. Das sind Dinge, wie die, mit denen der Physiker auch immer rechnen muß. Schlimmer ist es, daß beim Organismus jede Veränderung mehrere, gewöhnlich unabhängige gedachte physiologische Geschehnisse beeinflussen wird, z. B. Belichtung einer grünen Pflanze, die Kohlensäureassimilation und damit die Sauerstoffkonzentration in den Geweben, durch die Erwärmung die Verdunstung, dann die Wachstumsgeschwindigkeit, die Stellung der Teile zueinander usw. Nehmen Sie dazu noch die große Empfindlichkeit des labilen lebenden Systemes, welche bewirken kann, daß schon eine leichte Luftveränderung das Verhalten beeinflußt, so werden Sie begreifen, daß unser Versuchsmaterial es uns nicht ganz leicht macht zu sicheren Ergebnissen über die Ursachen des Geschehens zu kommen.

So wird es Sie auch nicht wundern zu hören, daß nach meiner Meinung alle Probleme der Biologie von der exakten physikalischen Lösung weit entfernt sind, obgleich sie allgemein angestrebt wird. Das zeigen dem kritischen Beobachter gerade die neuesten Fortschritte auf den meist bearbeiteten Gebieten, wie Erblichkeitslehre und experimentelle Morphologie, Enzym- und Protoplasmaforschung, Reizphysiologie usw. Ich nenne absichtlich Gebiete, die noch vor 20 Jahren einer physikalischen Behandlung ganz unzugänglich schienen, auf denen jetzt aber die Tendenz unverkennbar und nur der Grad der Annäherung an das ideale Ziel verschieden ist.

Die klare Betonung dieses Zieles, also der Erklärung der Lebensvorgänge auf Grund der, aus der Erforschung der unbelebten Natur bekannten Gesetze, auf allen Gebieten der Biologie, ist für uns das Wesentliche und das Bezeichnende für die gegenwärtige Forschungsweise. Dabei ist jetzt fast jeder Biologe stillschweigend oder

Digitized by Google

betont davon überzeugt, daß das Endziel zum mindesten noch in weiter Ferne liegt, aber nur wenige folgern daraus, daß die Bemühungen müssig und falsch gerichtet sind. Wir haben eben aus der Geschichte der Wissenschaft gelernt, daß weder schnelle restlose Aufklärung zu erwarten ist, wie es die naiven Mechanisten, z. B. noch Haeckel wollten, noch auch die Annahme von, in der unbelebten Natur nicht aufzeigbaren Kausalzusammenhängen uns weiter führt, wie es die Vitalisten, z. B. Driesch wollen. Wir lassen dabei die Frage ganz offen, ob in den Lebewesen etwas ist, was grundsätzlich anders betrachtet werden muß als das unorganische Geschehen. Natürlich kann man behaupten, daß es in der Biologie unlösbare Probleme gibt. Aber dasselbe sagen viele auch für die Physik, und es dürfte schwer sein, den Unterschied in der Art der Unlösbarkeit aufzuzeigen. Jedenfalls aber darf ich behaupten, daß die Wissenschaft solchen Behauptungen noch nie einen Fortschritt verdankt hat. Sie sind dem Gefühl entsprungen, der Ehrfurcht vor der Größe und Mannigfaltigkeit der Naturerscheinungen, also denselben Gründen, denen die Gestalt des Zeus oder Donar ihren Ursprung verdankt. Heute erklären wir Blitz und Donner anders, ohne deshalb diese Ehrfurcht verlieren zu müssen. Bei der Arbeit des Naturforschers, sei es im Laboratorium oder am Schreibtisch, sind derartige vitalistische Gedankengänge nicht zu dulden. Die Unduldsamkeit ist aber keine Überhebung, sondern in Wirklichkeit Bescheidenheit. Das möchte ich besonders betonen. Es ist aber zu zeigen, daß diese Auffassung keineswegs selbstverständlich oder auch nur sehr alt ist. Es ist zwar über 90 Jahre her, daß Röper meinte, eine bestimmte Erklärung von De Candolle sei zu mechanisch, als daß der sie annehmen könne, der an eine Lebenskraft glaube. Aber so bald wurden derartige Vorstellungen nicht überwunden.

Im Gegenteil, es ist gar nicht lange her, daß man glaubte, innerhalb der Biologie vitales und physikalisches Geschehen auseinander halten zu müssen und sogar zweierlei Gesetzmäßigkeiten unterschied, wobei die einen rein kausal, die andern auch final gedacht wurden. An sich ist es natürlich auch heute noch erlaubt, verwickelte biologische Tatsachenzusammenhänge auf besondere, sogenannte biologische Gesetzmäßigkeiten oder Regeln hin zu untersuchen, wie z. B. die Mendelschen Regeln, das Webersche Gesetz, die Anpassungen; aber es geht nicht an, das was physikalisch nicht erklärbar erscheint, auf Rechnung besonderer vitaler Kräfte oder Strukturen zu setzen oder einen Teil der Befunde kausal oder statistisch, einen anderen teleologisch zu deuten, gleich als wenn das eine das andere ausschlösse, wo es sich doch bestenfalls nur um eine verschiedene Betrachtungsweise des beobachteten Geschehens handeln kann.

Damit soll keineswegs gesagt sein, daß das Auffinden biologischer Gesetzmäßigkeiten etwas Minderwertiges sei gegenüber dem Eindringen in das vitale Geschehen mit Hilfe physikalischer Methoden. Das wäre sehr unhistorisch gedacht; aber es entspricht doch einem primitiven Zustand, es stellt eine zeitlich frühere Stufe in der Entwicklung des betreffenden Teilgebietes der Biologie dar. Auf manchen Gebieten, z. B. in der experimentellen Anatomie und Morphologie wären wir froh, wenn wir nur wenigstens derartige biologische Regeln zu erkennen vermöchten an Stelle der unübersehbaren Mannigfaltigkeit der Reaktionsweise. Auf anderen Gebieten wieder, z. B. in der Lehre vom Wasserhaushalt, glauben manche über dieses, gewissermaßen vorwissenschaftliche Stadium schon hinaus zu sein.

Damit scheint der Weg klar vorgezeichnet, den wir gehen müssen. Vielleicht werden Sie wissen wollen, welche Rolle dabei nicht die Physik, sondern der Physiker spielen kann. Ich glaube, keine andere als schon immer. Sein Rat und seine Hilfe wird dringend benötigt; aber er neigt leider dazu, entweder die Schwierigkeiten der biologischen Probleme zu unterschätzen oder aus Furcht vor den unreinen Bedingungen die Hand davon zu lassen. Und daran ist zumeist gar nicht er selbst schuld. Der Physiker kann nur helfen, wenn eine klare Fragestellung vorliegt, und um diese zu geben, muß der Biologe so weit zu kommen suchen, daß er ungefähr weiß wie weit man mit den gegebenen Methoden etwa gelangen kann. Niemand kann von ihm verlangen, daß er alles selbst macht, und es wäre schlimm, wenn man immer warten müßte, bis sich ein Helmholtz findet, der beide Wissenschaften souverain beherrscht.

Bisher ist die Lage so, daß die Mitarbeit des Physikers meist nur in gelegentlichem freundschaftlichen Rat besteht, woraus in seltenen Fällen ein harmonisches, und dann wohl immer sehr fruchtbares Zusammenwirken hervorgeht. Die Erfahrung lehrt, daß die Biologie, die wegen der Schwierigkeit ihrer Probleme oft gerade die neuesten Hilfsmittel der exakten Wissenschaft brauchen könnte, meist allzulange warten muß bis sich jemand findet, der die gedankliche Verknüpfung der beiden Gebiete vorzunehmen imstande ist. Die Klärung eines physikalischen oder chemischen Problemes bringt gewöhnlich nicht nur die Aufnahme in die Lehr- und Handbücher mit sich, sondern auch, entsprechend dem Endziel aller Naturwissenschaft, eine Vereinheitlichung des Weltbildes und damit eine Erleichterung für das Verständnis des fachlichen Laien.

Digitized by Google

Erst wenn die neue Lösung vielfach durchgearbeitet und auf die klarste Formel gebracht ist, pflegt die Nutzanwendung auf anderen Gebieten zu folgen. In der Industrie ist das jetzt schon anders. Der materielle Gewinn ist ein genügender Ansporn und im Zusammenhang damit die Zahl der hinreichend ausgebildeten Fachleute heute meist groß genug, um die Nutzanwendung der Fortschritte in der Physik und Chemie innerhalb kurzer Zeit zu gewährleisten. Auf manchen Gebieten der Medizin ist es ähnlich, obwohl hier die Sicherstellung der Wirksamkeit irgendeiner Behandlungsweise oft zu wünschen übrig läßt. In der theoretischen Biologie der Tiere und Pflanzen sind die Verhältnisse weit ungünstiger.

Nur verhältnismäßig selten geschieht es, daß biologische Entdeckungen ein Interesse bei den Physikern entfachen. Es ist zu erwarten, daß das in Zukunft, ähnlich wie in der Chemie, anders werden wird. Das Zustandekommen dieser Vortragsreihe ist ein erfreuliches Zeichen dafür, und die Leistungen, über die berichtet werden wird, sind zwar keineswegs der Anfang einer Biophysik als Wissenschaft, aber doch der Beginn einer notwendigen Spezialisierung und Zusammenarbeit zu einem klar erkannten Ziele.

Gern möchte ich Ihnen nun noch zeigen, daß der ganze Zustand der Biologie zur Zeit einem solchen Unternehmen höchst günstig ist. Ich möchte dazu ein Beispiel aus meinem Arbeitsfach, der Pflanzenphysiologie wählen, und Ihnen zeigen, wie sich die Stellung der Probleme gewandelt hat.

Dieses Beispiel entnehme ich einem Gebiet, welches unter reger Mitwirkung von Botanikern ausgebaut worden und für ein physikalisches Problem von großer Bedeutung geworden ist, nämlich der Lehre von den Eigenschaften semipermeabler Membranen. Die von den Pflanzenphysiologen De Vries und Pfeffer an solchen Membranen durchgeführten Untersuchungen sind bekanntlich die Grundlage von van't Hoffs Theorie der Lösungen geworden. De Vries hat mit lebenden Pflanzenzellen gearbeitet, Pfeffer unter Benutzung der Traubeschen künstlichen Zelle ein Modell geschaffen, das mit dieser das Vorhandensein einer semipermeablen Schicht gemeinsam hat. Hier interessiert uns Pfeffers Auffassung vom Bau einer solchen Schicht, die über den Eintritt gelöster Stoffe in die Pflanzenzelle entscheiden muß. Pfeffer nimmt im Anschluß an Nägeli, einen weiteren Pflanzenphysiologen, dessen Name den Physikern bekannt zu sein pflegt, einen mizellaren Bau der Plasmamembran an. Er unterscheidet sich aber von ihm dadurch, daß er aus gewichtigen Gründen die Mizelle selbst als quellbar betrachtet, also die Quellung nicht als eine Wasseraufnahme zwischen die an sich starren Mizelle auffaßt. Dadurch kommt er auch zu zweierlei Formen der Osmose, der mizellaren und der intermizellaren.

Als es später galt, die Regeln bei der Aufnahme gelöster Stoffe zu erklären, wurde von H. H. Meyer und Overton die sogenannte Lipoidtheorie entwickelt, welche besagt, daß die Plasmagrenzschicht sich wie eine Haut verhält, die in ihrem Lösungsvermögen den Fetten nahe steht. Da aber hierdurch nicht erklärt wird, auf welche Weise viele lebenswichtige Stoffe, z. B. Salze und Zucker in die Zelle gelangen, unterschied Höber eine physikalische von einer physiologischen Permeabilität, von denen die letztere auf der Regulationsfähigkeit der lebenden Zelle beruhen sollte. Diese Vorstellungsweise hat dann Nathansohn weiter ausgebaut, indem er annahm, daß die Plasmahaut eine Art von Mosaik sei, zusammengesetzt aus unquellbarer, für Wasser undurchlässiger fettartiger und aus quellbarer, protoplasmatischer Substanz mit den Eigenschaften einer Traubeschen semipermeablen Membran, aber zugleich ausgestattet mit einer vorläufig unerklärlichen „vitalen" Regulationsfähigkeit.

Dieser Auffassung stand lange Zeit die von J. Traube unvermittelt gegenüber, obgleich sie wie die Nathansohnsche an Pfeffer anknüpft. Letzterer sagt nämlich: Die Unfähigkeit gewisser sonst leicht diosmierender Körper, Niederschlagsmembranen zu durchwandern, kann über die geringe Weite der intermizellaren Räume keinen Zweifel lassen. Damit ist eigentlich schon gesagt, daß es von der Größe der Teilchen und der Weite der Spalten abhängen muß, welche Stoffe eine bestimmte Membran durchwandern. Dies ist dann von Traube in seiner Haftdrucktheorie ausdrücklich behauptet worden, wonach also die Natur des Materiales der Häute keine Rolle spiele, sondern nur der kapillare Bau und die Oberflächenspannung der Lösung.

Die Bedeutung der Oberflächenspannung hat sich nicht behauptet; dagegen ist die Größe der intermizellaren Räume in ähnlicher Weise von Ruhland zur Grundlage seiner Ultrafiltertheorie gemacht worden, nach welcher die Weite der Spalten den Grenzwert für den Durchtritt von Teilchen bestimmt. Für Elektrolyte übernimmt er die Anschauungen von Kaho, nach welchem die Quellung in den betreffenden Lösungen maßgebend für die Permeabilität ist. Hier bleibt kein Raum für eine physiologische Permeabilität und vitale Regulationsfähigkeit. Ein anschauliches Bild vom Feinbau der Plasmamembran hat Ruhland nicht gegeben. Wir finden ein solches bei Gurewitsch in einer kürzlich erschienenen Arbeit.

Digitized by Google

Gurewitsch schließt sich auf Grund seiner Versuche an der semipermeablen Schale des Weizenkornes, also einer toten Membran, einerseits an Ruhland an, der an toten Zellen schon ähnliches gefunden hat, andererseits legt er die Pfeffer-Nathansohnsche Vorstellung von der Unabhängigkeit zweier Permeationswege zugrunde. Er nimmt an, daß die im Sinne von Overton fettlöslichen Stoffe durch die Mizelle, die fettunlöslichen durch die bei der Quellung entstehenden und in ihrer Größe von ihr abhängigen Poren der Membran wandern. Er steht mit dieser Deutung nicht allein, sondern kann sich auf die Befunde anderer Forscher stützen. Nur die Art wie die lipoidlöslichen Substanzen durch die Mizellarinterstitien gelangen, ist noch nicht recht klar.

Jedenfalls sind wir auf diese Weise zu einer rein chemisch-physikalischen Deutungsweise gekommen und damit zu der, der ersten genialen Konzeption von Pfeffer zugrunde liegenden Denkart zurückgekehrt, die er später leider verlassen hat, wenn er in seiner Physiologie sagt: „Durch eine aktive Betätigung des Organismus wird indes der Austausch in allen Fällen gelenkt und reguliert". Wenn auch Pfeffer das nicht eigentlich vitalistisch gemeint hat, so ist doch sein immer wiederkehrender Hinweis auf die Regulationsfähigkeit des Organismus für die Folge von ungünstigem Einfluß geworden. Ihn zu überwinden ist die Aufgabe der gegenwärtigen Generation. Jeder vitalistische Einschlag ist im Grunde Skeptizismus und Resignation, also schädlich. Darin soll keine Überhebung liegen, Wir wissen, daß wir vom Ziele weit entfernt sind, und daß uns Bescheidenheit und Geduld ziemt, wie sie alle großen Naturforscher bewiesen haben.

Literaturverzeichnis.

De Candolle, A., Pflanzenphysiologie, übersetzt von J. Röper, 1835.

De Vries, H., Eine Methode zur Analyse der Turgorkraft. Jahrb. f. wiss. Bot. **14**, 1884.

Gurewitsch, A., Untersuchungen über die Permeabilität der Hülle des Weizenkornes. Jahrb. f. wiss. Bot. **70**, 1929.

Höber, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. 2. Aufl. 1906.

Nägeli, C., Die Stärkekörner. Pflanzenphysiologische Untersuchungen von Nägeli und Cramer, **2**, 1858.

Nathansohn, A., Über die Regulationserscheinungen im Stoffaustausch. Jahrb. f. wiss. Bot. **38**, 1903.

Overton, J., Studien über die Aufnahme der Anilinfarben durch die lebende Zelle. Jahrb. f. wiss. Bot. **34**, 1900.

Pfeffer, W., Osmotische Untersuchungen. 1877.

Ruhland, W., Weitere Beiträge zur Kolloidchemie und physikalischen Chemie der Zelle. Jahrb. f. wiss. Bot. **54**, 1914.

Ruhland, W., Die Permeabilität von Beggiatoa mirabilis. Arch. f. wiss. Bot. **1**, 1925.

Traube, J., Der Oberflächendruck und seine Bedeutung im Organismus. Pflügers Arch. **105**, 1904.

Reinhold Fürth (Prag), Physik in der Zelle I.

1. Die Aufgabe der Biophysik ist die Erforschung der physikalischen Vorgänge im lebenden Organismus. Dieser ist ein Gebilde mit einer ungemein feinen Struktur, die sich im Laufe der Zeit in gesetzmäßiger Weise verändert. Sowie nun die Atomphysik die Struktur der Materie in ihren feinsten Details und ihre zeitliche Veränderung zu erforschen sucht, muß auch die Biophysik bestrebt sein, die Struktur der lebenden Materie bis in die feinsten, für dieselbe charakteristischen Elemente zu untersuchen; das Analogon der Atomphysik ist hier die Physik der Zelle. Ebenso, wie die Atomphysik mit den ihr zur Verfügung stehenden, sehr feinen Beobachtungsmethoden Aufschlüsse über den Bau der Atome zu gewinnen sucht, hat die Physik der Zelle die Aufgabe, geeignete Beobachtungsmethoden ausfindig zu machen, die es gestatten, die physikalischen Vorgänge in der lebenden Zelle zu untersuchen, ohne sie durch grobe Eingriffe zu schädigen.

Der Biologe ist geneigt, wenn man von physikalischer (im Gegensatz zu chemischer) Struktur des Organismus spricht, hierunter seine mechanische Struktur zu verstehen und es scheint naturgemäß, mit der Erforschung dieser, als der primitivsten, zu beginnen. Tatsächlich sieht man jedoch ohne weiteres, daß das, was der Biologe als mechanische Struktur der kleinsten Teile des Organismus beschrieben hat und beschreibt keineswegs die mechanische, sondern die optische Struktur ist, die aus dem Bilde derselben im Mikroskop erschlossen wird. Daß es verfehlt ist, das optische Bild im Mikroskop mit einer mechanischen Struktur zu identifizieren, liegt auf der Hand. Anderseits ist die Untersuchung und exakte Messung mechanischer Vorgänge in der Zelle ohne eine Verletzung derselben, wie man leicht einsieht, ein besonders schwieriges Problem, dessen Behandlung bis

Digitized by Google

heute erst in einigen wenigen Fällen in Angriff genommen worden ist.

Einfacher liegt die Sache bei der Untersuchung der elektrischen Struktur des Organismus und ihrer Veränderungen, worunter die elektrischen Potentiale, Felder und Ströme im Organismus als Funktionen von Ort und Zeit verstanden werden soll. Obzwar diese elektrische Struktur für den Biologen scheinbar etwas nicht so elementares ist, als die mechanische Struktur, da sie nicht „gesehen werden kann", ist es doch für den Physiker ohne weiteres klar, daß sie für die Lebensvorgänge fundamental sein muß, da sich die mechanische Struktur und auch die optische aus ihr ableiten. Da die bisherige Elektrobiologie im allgemeinen nur ziemlich rohe und nicht immer einwandfreie Methoden benützt, die auf die Untersuchung der feinsten Strukturelemente durchaus nicht angewendet werden können, ergibt sich für den Physiker die überaus reizvolle Aufgabe, Methoden zu ersinnen, die zur Erforschung der elektrischen Struktur der lebenden Materie bis in ihre feinsten Teile anwendbar sind.

Im Verein mit einer Reihe von Mitarbeitern habe ich mich auf Anregung von Herrn R. Keller in der von ihm begründeten biophysikalischen Arbeitsgemeinschaft mit diesen Problemen befaßt und will im folgenden in ganz groben Zügen über die hier ausgearbeiteten Methoden berichten.

2. Die einzige Möglichkeit zur quantitativen Bestimmung der Potentialverteilung in dem zu untersuchenden Objekt besteht darin, zwei genügend feine Elektroden, deren Querschnitt klein gegenüber der zu messenden Struktur ist, an je zwei Stellen des Objektes anzulegen und ihre Potentialdifferenz zu messen. Physiologisch einwandfrei läßt sich dies nur für Punkte an der Oberfläche des Objektes durchführen, während die Einführung von Elektroden ins Innere desselben ohne daß es verletzt und daher physiologisch verändert wird, nicht möglich ist.

Die Verwendung von Metallelektroden, wie es in der Physiologie meist geschieht, ist nicht statthaft, da diese gegen die zu messenden Bezirke ganz unkontrollierbare Kontaktpotentiale von derselben Größenordnung wie die zu messenden Potentialdifferenzen haben. Wir verwenden daher nach dem Vorgange von Ettisch und Peterfi[1]) Elektroden aus Leitern zweiter Klasse in der Form von sehr fein ausgezogenen Kapillarröhrchen, die nach einem besonderen Verfahren hergestellt und mit Agar-Agar gefüllt werden, dem durch einen Zusatz von *KCl* Leitfähigkeit erteilt wird; die Technik der Elektrodenherstellung ist besonders von Gicklhorn und Dejdar[2]) vervollkommt worden. Es lassen sich Elektroden bis zu 0,01 mm Durchmesser herstellen.

Das Anlegen der Elektroden an die zu messenden Bezirke wird unter dem Mikroskop mit Hilfe des Mikromanipulators vorgenommen, einer sinnreichen Vorrichtung, mit deren Hilfe man durch Drehen an Mikrometerschrauben eine beliebige Feinbewegung der Elektroden ausführen kann.

Die Potentialmessung selbst darf nicht wie bei den meisten physiologischen Messungen mit Hilfe eines Strommeßinstrumentes erfolgen, da die Entnahme von Strömen in der Größenordnung von 10^{-10} Amp. bei so kleinen Elementen, wie sie die lebenden Zellen darstellen, schon zu schädlichen Polarisationen Anlaß geben kann. Man arbeitet daher entweder mit rein elektrostatischen Meßinstrumenten, wie dem Quadrantenelektrometer, dem Binantenelektrometer oder dem Hankelschen Elektrometer (Peruccaelektrometer) oder mit einem elektrostatischen Relais. Besonders das letztere Hilfsmittel ist deshalb sehr geeignet, weil es bei der benötigten hohen Empfindlichkeit von 1 Millivolt Ablesegenauigkeit und einem Meßbereich von etwa 0,1 Volt sehr störungsfrei und rasch arbeitet.

Als elektrostatisches Relais benützen wir eine Abart des Röhrenvoltmeters, das nach meinen Angaben konstruierte „Röhrenpotentiometer"[3]) bei dem das zu messende Potential an Kathode und Steuergitter einer Doppelgitterröhre unter

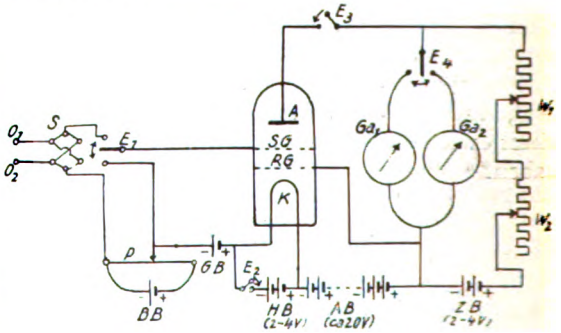


Fig. 1.

Zwischenschaltung eines Kompensators angelegt wird. Im Anodenstromkreis liegt ein empfindliches Zeigergalvanometer, das durch eine Hilfsbatterie und zwischengeschaltete Regulierwiderstände auf Null kompensiert werden kann, wenn die angelegte Spannung gleich Null ist. Die Messung erfolgt durch eine Nullmethode, indem nach Anlegung der zu messenden Spannung der Ausschlag des Galvanometers durch Gegenschaltung von Spannung mit dem Kompensator auf Null gebracht wird. Die Potentialdifferenz kann dann an der Teilung des Kompensators

Digitized by Google

direkt in Millivolt abgelesen werden. Die Eichung ist unabhängig von der Type und den Betriebsbedingungen der Röhre. Die Schaltung geht aus der wohl ohne weiteres verständlichen Fig. 1 hervor.

3. Eine zweite, indirekte Methode zur Bestimmung elektrischer Strukturen die gegenüber der direkten Methode den Vorteil hat, daß sie ohne Schädigung des lebenden Objektes auch auf das Innere desselben angewendet werden kann, besteht darin, in das Objekt einen äußerst kleinen, elektrisch geladenen Probekörper einzuführen, der infolge seiner Kleinheit durch die Poren eventuell vorhandener Oberflächenmembranen hindurchdringen und sich in der flüssigen Phase der kolloiden Substanzen, aus denen fast alle Teile der Lebewesen bestehen, frei bewegen kann. Die Bewegung des Probekörpers ist erstens durch das elektrische Feld, in dem er sich befindet, zweitens durch seine Brownsche Bewegung und drittens durch die mechanische Gangbarkeit des Medium bestimmt.

Um den Weg des Probekörpers verfolgen zu können, muß er sich dem Auge sichtbar machen lassen. Am einfachsten erzielt man dies, indem man als Probekörper die Teilchen einer kolloiden Farbstofflösung verwendet, die im allgemeinen elektrisch geladen sind und deren Lineardimensionen von der Größenordnung 10^{-7} bis 10^{-5} cm sind. Man läßt die Teilchen in das Objekt eindringen, indem man es entweder in eine entsprechend gewählte Farblösung einbringt und eine gewisse Zeit darin läßt oder die Farblösung an einer geeigneten Stelle injiziert. Betrachtet man dann das Objekt unter dem Mikroskop, so sieht man, daß gewisse Teile gefärbt wurden, andere dagegen nicht. Die gefärbten Stellen sind offenbar jene, an denen sich die als Probekörper dienenden Farbstoffteilchen angesammelt haben oder wo sie, anders ausgedrückt, adsorbiert worden sind.

Da die Bewegung der Teilchen durch die drei oben erwähnten Umstände bedingt ist, kann man aus den Färbungsbildern gewisse Rückschlüsse auf die Struktur des Objektes ziehen. Zunächst ist es klar, daß nur jene Stellen gefärbt werden können, die Konvergenzstellen von Kraftlinien sind oder auf denen eine wahre elektrische Ladung sitzt, und zwar derart, daß Stellen mit positiver Ladung sich mit negativ geladenen Teilchen färben und umgekehrt. Das optische Bild der Färbung spiegelt also in groben Zügen die elektrische Struktur des Objektes wieder.

Tatsächlich ist die Methode der Färbung zur Strukturanalyse biologischer Objekte schon seit langer Zeit angewendet worden, doch hat man die Elektivität derselben zum größten Teil chemischen Ursachen zugeschrieben. Zweifellos spielen solche chemischen Vorgänge mitunter eine Rolle auf die überwiegende Bedeutung der elektrischen Vorgänge, jedoch hat wohl zum ersten Male Keller[4]) hingewiesen und hierauf seine elektrische Analyse der Organismen begründet.

Die bewegungsbestimmenden Momente 2. und 3. prägen sich naturgemäß ebenfalls in dem Färbungsbilde aus. Die Brownsche Bewegung der Teilchen, oder makroskopisch gesprochen, ihre Diffusion ist es ja, die sie an die zu färbenden Stellen herantreibt; die mechanische Gangbarkeit des Mediums ferner ist dafür maßgebend, ob der Probekörper bis zu den Konvergenzstellen der Kraftlinien vordringen kann oder schon auf dem Wege dahin zurückgehalten wird. Beide Vorgänge werden durch die Größe der Teilchen reguliert. Der biologische Experimentator hat es daher in der Hand, durch entsprechende Variation der Teilchengröße der verwendeten Farbstofflösungen das Bild der Färbung innerhalb gewisser Grenzen zu verändern, insbesondere die „Elektivität", das heißt die Hervorhebung ganz bestimmter Teile des Objektes vor allen anderen durch die Färbung, besonders wirksam zu gestalten.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß es für die Strukturermittlung der Lebewesen in mikroskopischen Dimensionen mit Hilfe der Methode der Färbung, wenn man dieselbe rationell gestalten will, darauf ankommen wird, Methoden auszubilden, um die Teilchenladung (wenigstens dem Vorzeichen nach) und die Teilchengröße der zu verwendenden Farbstofflösungen vor dem eigentlichen biologischen Versuch möglichst rasch exakt und mit geringen Materialmengen zu bestimmen.

4. Zur Bestimmung der Teilchenladung benützen wir eine von mir angegebene[5]) und von Gicklhorn[6]) ausgebaute Methode, die gegenüber den bisher üblichen Kataphoresemethoden zwar den Nachteil hat, daß sie nicht die Größe der Teilchenladung, sondern nur ihr Vorzeichen zu bestimmen gestattet, dafür aber frei von den systematischen Fehlern der Kataphoresemethoden ist, außerordentlich rasch arbeitet und ferner das Zustandekommen der Farbadsorption im elektrischen Felde in besonders sinnenfälliger Weise vor Augen führt.

In die zu untersuchende Farbstofflösung werden zwei Elektroden aus Halbleitern, an deren obere Enden man eine Gleichspannung von einigen Hundert Volt angelegt hat, mit den unteren Enden einige Sekunden lang eingetaucht. Nach dem Herausziehen erweist sich eine bestimmte Zone der einen Elektrode, die sogenannte Tauchzone, als gefärbt, die andere Elektrode bleibt ungefärbt. Die Farbstoffteilchen sind

Digitized by Google

positiv geladen, wenn die negative Elektrode gefärbt wurde, und umgekehrt.

Als Elektroden kann man unter anderem Glasfiltermasse, Chamotte oder am einfachsten Filtrierpapier verwenden, das durch Eintauchen in destilliertes Wasser leitend gemacht wurde. Zur Einspannung der Elektroden und bequemen Ausführung des Versuches kann das abgebildete Stativ benützt werden.

Trotz der angelegten hohen Spannung fließt wegen des großen Widerstandes der Elektroden

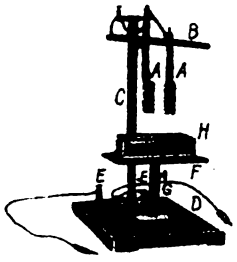


Fig. 2.

durch die Anordnung nur ein Strom von wenigen Milliampere; dadurch wird eine störende Wärmekonvektionsströmung verhindert. Da ferner in den eingetauchten Stellen der Elektroden, wie man sich überzeugen kann, eine Elektrolyse des Wassers nicht stattfindet, können auch keine Umladungen der Teilchen durch Säure- oder Basenbildung an diesen Stellen stattfinden, die die Resultate verfälschen würden. Die hohe Feldstärke, insbesondere in der Tauchzone (während im Innern der Flüssigkeit der Potentialabfall sehr klein ist) bwirkt, daß die Versuchsdauer sehr kurz ist.

Auch ungefärbte Substanzen können mit der Anordnung untersucht werden, wenn man ihre Anreicherung auf den Elektroden durch nachherige Behandlung derselben mit einem geeigneten chemischen Reagenz nachweist.

Zur Erzeugung der Gleichspannung verwenden wir in der Regel einen Glühkathodengleichrichter für Netzanschluß, der besonders für den Gebrauch in biologischen Instituten konstruiert wurde[7]), wo Gleichstromquellen von 600 Volt meist nicht zur Verfügung stehen. Die Netzspannung von 110 Volt wird zunächst durch einen Transformator hochtransformiert und mit zwei Glühkathodenröhren gleichgerichtet, die ebenfalls mit Wechselstrom mit Hilfe kleiner Transformatoren geheizt werden. Zur Ausgleichung der Spannungsschwankungen dient ein aus einer Drosselspule und Kondensatoren aufgebauter Siebkreis. Die Spannung wird durch einen Spannungsteiler im Primärkreis des Transformators reguliert. Die Schaltungsskizze stellt die folgende Fig. 3 dar. Der vorgeführte Apparat liefert Gleichstrom bis 1000 Volt und 0,1 Amp. bei sehr konstanter Spannung.

Zur Bestimmung der Teilchengröße kann für die zu untersuchenden Farbstofflösungen, da ihre Teilchen fast stets submikroskopisch sind, derzeit rationell nur die Messung des Diffusionskoeffizienten D verwendet werden, der mit dem Teilchenradius a (Kugelform der Teilchen vorausgesetzt), durch die Nernst-Einsteinsche Formel

$$D = kT \cdot 1/6\pi\eta\, a \qquad (1)$$

(T: absolute Temperatur, η: Koeffizient der inneren Reibung des Lösungsmittels) zusammenhängt. Eine Methode zur Messung der Diffusion gefärbter Lösungen, die von den Fehlern der üblichen Diffusionsmethoden frei ist und den großen Vorteil bietet, daß sie nur sehr kurze Zeit ($^1/_2$ Stunde höchstens) in Anspruch nimmt, ist von

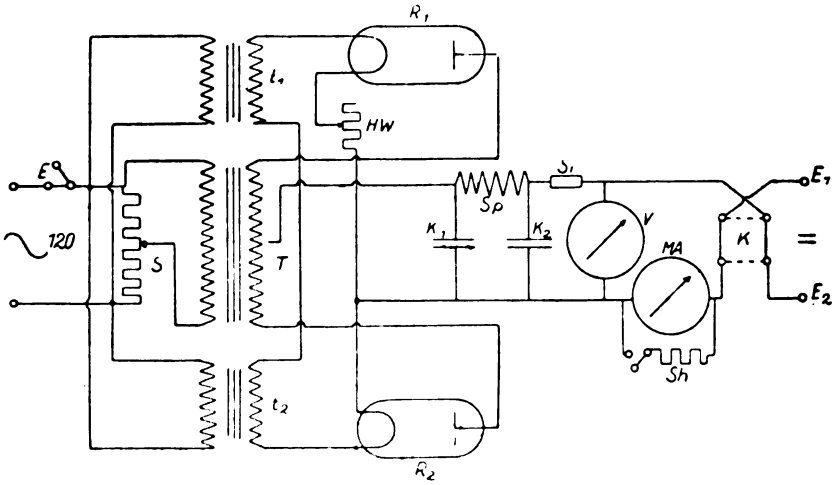


Fig. 3.

Digitized by Google

mir auf dem Physikertag in Danzig mitgeteilt worden[8]). Das Prinzip der Methode besteht darin, das Fortschreiten einer bestimmten Konzentration in mikroskopischen Dimensionen zu verfolgen.

Die Meßkammer hat die Form der Fig. 4 (doppelte natürliche Größe). Zu Beginn des Versuches wird die Ausgangslösung mit der Konzentration c_0 in die linke, untere Kammerhälfte

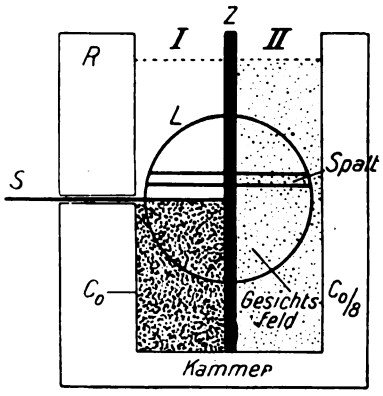


Fig. 4.

gefüllt und darüber, durch einen dünnen Schieber getrennt, das Lösungsmittel überschichtet. In die rechte Kammerhälfte kommt eine bestimmte Verdünnung v der Ausgangslösung. Zieht man den Schieber heraus, so diffundiert in der linken Hälfte die Lösung von unten nach oben und es wird zu jeder Zeit t eine Schicht in der Höhe x über dem Schieberniveau geben, die die gleiche Farbtiefe, das heißt die gleiche Konzentration hat, wie die entsprechende rechte Hälfte. Man mißt x als Funktion von t, indem man die Kammer mit einem horizontal gestellten Mikroskop mit schwacher Vergrößerung beobachtet, in dessen Okular sich ein horizontaler Spalt meßbar in vertikale Richtung mikrometrisch verschieben läßt. Man verschiebt den Spalt solange, bis beide Hälften desselben gleich hell erscheinen und liest gleichzeitig die Zeit ab. Der Versuch wird im Verlaufe der Diffusion mehrmals wiederholt.

Man leitet aus der Differentialgleichung der Diffusion leicht ab[8]), daß x als Funktion von t der Formel

$$x^2 = t \cdot D\left[2\psi^*\left(1 - \frac{2}{v}\right)\right]^2 \qquad (2)$$

genügt, worin ψ^* die Inverse zur Gaußschen Fehlerfunktion bedeutet. Die Auswertung der Beobachtungen erfolgt am besten so, daß man x als Ordinaten und $\sqrt{t}$ als Abszissen in einem Koodinatensystem einträgt. Die Beobachtungspunkte müssen dann auf einer geraden Linie durch den Ursprung liegen, wenn kein systematischer Fehler vorliegt und das Ficksche Diffusionsgesetz gilt. Dies ist bei Farbstofflösungen in der Regel der Fall. Bei stärker konzentrierten, z. B. Zuckerlösungen, zeigt die Funktion einen anderen Verlauf, aus dem man, wie das Ullmann[9]) getan hat, die Abweichung vom klassischen Diffusionsgesetz ermitteln kann. Stets jedoch findet man eine Abhängigkeit des D von der Konzentration und damit auch nach (1) eine Änderung des Teilchenradius mit der Konzentration, derart, daß mit steigender Konzen-

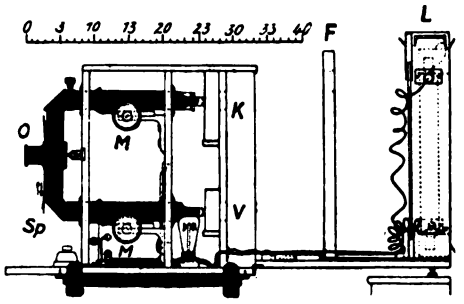


Fig. 5.

tration der Teilchenradius zunimmt, was auf eine Polymerisation der Teilchen schließen läßt. Hierüber wird Herr Gicklhorn näher berichten.

Die Methode ist von Gicklhorn und Nistler[10]) in technischer Hinsicht wesentlich verbessert worden, indem sie den Kunstgriff anwendeten, die beiden Kammerhälften räumlich vollkommen zu trennen und sie nur optisch, durch ein sogenanntes Vergleichsokular zur Berührung zu bringen, was die Einstellung auf gleiche Helligkeit wesentlich erleichtert. Ferner

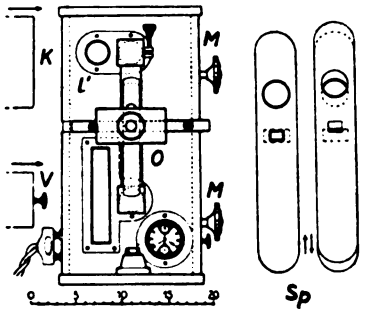


Fig. 6.

ist damit die Möglichkeit gegeben, während einer und derselben Versuchsreihe nicht nur eine, sondern bis zu acht Vergleichskonzentrationen zu benützen und damit die Abhängigkeit der Teilchengröße von der Konzentration in einer einzigen Versuchsreihe von etwa einer Stunde zu ermitteln. Die Konstruktion geht aus den Fig. 5—7 hervor. Die Diffusionskammer K wird mit dem oberen, eine der Vergleichskam-

Digitized by Google

mern V, die man rasch durch einen Schieber wechseln kann, wird durch das untere der beiden Mikroskope M mit Hilfe des gemeinsamen Okulars O beobachtet, das die Bilder der beiden Kammern unmittelbar aneinanderstoßend nebeneinander entwirft. Durch den Spalt Sp, der in vertikaler Richtung durch das Okular hindurch bewegt werden kann und dessen Breite verstellbar ist, wird jene Schicht ausgeblendet, die in beiden

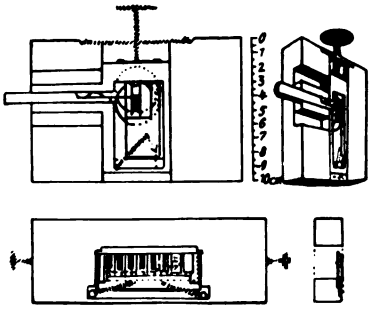


Fig. 7.

Hälften die gleiche Helligkeit hat. Das Instrument wird von der Firma Reichert hergestellt.

Die Diffusion ungefärbter Substanzen läßt sich mit der beschriebenen Methode nicht messen. Da jedoch auch die Diffusion und die Teilchengröße ungefärbter Lösungen für die Physik der Zelle von großer Bedeutung ist, habe ich in der letzten Zeit eine Methode ausgedacht, die auf dem gleichen oben gekennzeichneten Meßprinzip beruht und auch alle seine Vorteile aufweist, wobei jedoch nicht die Farbtiefe, sondern der Brechungskoeffizient als Indikator für die Konzentration in seinem Fortschreiten messend verfolgt wird. Die Methode ist von Herrn R. Zuber ausgearbeitet und auch bereits erprobt worden, worüber dieser in einem eigenen Vortrage berichten wird. (Diese Zeitschr. **30**, 882, 1929.)

5. Um die elektrischen Vorgänge in der Zelle physikalisch zu erfassen, muß der im vorhergehenden geschilderten elektrischen Strukturbestimmung auch die Messung der elektrischen Konstanten der Stoffe zur Seite treten, die die Zelle aufbauen; im wesentlichen sind dies die elektrische Leitfähigkeit und die Dielektrizitätskonstante. Ideal im Sinne des oben entwickelten Programmes wäre es, diese Messungen in der lebenden Zelle selbst ausführen zu können, doch ist diese Aufgabe bisher wegen ihrer außerordentlichen Schwierigkeit noch nicht in Angriff genommen worden. Wir müssen uns zunächst damit begnügen, die elektrischen Konstanten dieser Stoffe in möglichst unverändertem Zustande aber außerhalb ihres natürlichen Ortes und in wesentlich größeren Mengen angesammelt, zu messen.

Die Messung der Leitfähigkeit bietet gemäß den derzeit existierenden Methoden auch dann, wenn nur sehr kleine Mengen Substanz zur Verfügung stehen, keine besonderen Schwierigkeiten, und wir brauchen uns hier damit nicht weiter zu befassen. Nicht so einfach steht es mit der DEK, da nur solche Methoden ausgewählt, resp. ausgearbeitet werden können, die einerseits zur Messung nur geringe Substanzmengen benötigen und anderseits die Untersuchung von Stoffen bis zur Leitfähigkeit der physiologischen Salzlösungen gestatten.

Diesen Anforderungen genügen ohne weiteres alle Resonanzmethoden, die mit sehr schnellen elektrischen Schwingungen arbeiten (10^8 bis 10^9 Hertz). Denn in diesem Falle können die Meßkondensatoren sehr klein gewählt werden (einige Zehntel cm^3 fassend) und die Leitfähigkeit der Substanz stört nicht, solange die Relaxationszeit des verwendeten Schwingungskreises gegen die Frequenz der Schwingung groß ist. Wir haben hier mit der zweiten Drudeschen Methode gearbeitet[11]) und gefunden, daß eine Reihe von Substanzen, die für den Aufbau der Organismen charakteristisch sind, wie Blutserum, Blutkörperchen, Muskelsubstanz, Gewebssubstanz der Pflanzen, Gehirn- und Nervensubstanz usw. besonders große DEK (zwischen 83 und 90) haben, die sogleich heruntergehen, wenn man die Stoffe physikalischen oder chemischen Veränderungen unterwirft, die auch zum Verlust ihrer physiologischen Wirksamkeit führen. Auffallend ist es auch, daß der Zusatz von Alkoholen zum Blutserum dessen DEK bei sehr kleinen Zusatzmengen stark erhöht, bei größeren Mengen immer mehr und mehr erniedrigt[12]). Es scheint also, als ob die dielektrischen Eigenschaften der Aufbausubstanzen des Organismus für den Lebensprozeß von besonderer Wichtigkeit wären, worauf schon vor Anstellung dieser Untersuchungen Keller aufmerksam gemacht hat[4]).

Weitere Untersuchungen wurden von uns durchgeführt, um die DEK von Elektrolytlösungen im Konzentrationsgebiet von etwa 0,01 normal zu messen, einerseits wegen der angedeuteten biologischen Bedeutung, anderseits weil auch vom rein physikalischen Standpunkte die Kenntnis der DEK verdünnter Elektrolyte uns über die Konstitution derselben die direktesten Aufschlüsse zu geben vermag. Diese Untersuchungen wurden mit der von mir angegebenen Ellipsoidmethode[13]) durchgeführt, einer Kraftwirkungsmethode, bei der die zu messende Flüssigkeit in einem homogenen elektrischen Felde zwischen zwei Kondensatorplatten aus platiniertem Platin sich befindet, an die eine niederfrequente elektrische Wechselspannung angelegt wird. In die Flüssigkeit hängt an einem

Digitized by Google

dünnen Quarzfaden ein ebenfalls aus platiniertem Platin hergestelltes, abgeplattetes Ellipsoid unter einem Winkel von 45° gegen die Richtung der Kraftlinien hinein. Die Ablenkung des Ellipsoides durch das Feld wird mit Spiegel und Skala gemessen, woraus sich die DEK der Flüssigkeit berechnen läßt. Noch unveröffentlichte Resultate von Slama haben gezeigt, daß die Ausschläge innerhalb des Frequenzintervalles von 50 bis 2000 Hertz von der Frequenz unabhängig sind und daher Verfälschung der Resultate durch Polarisation bei richtigem Arbeiten nicht auftritt.

Die Hauptresultate der von mir[14]), später von Pechhold[13]) und von Slama durchgeführten Messungen bestehen darin, daß die DEK einwertiger Elektrolytlösungen in Wasser mit wachsender Konzentration bis zu einem Minimum bei etwa 0,01 norm. Konzentration abnehmen, dann wieder ansteigen. Die Lage und Tiefe des Minimums hängt von der Natur des Elektrolyten ab. Zwei- und mehrwertige Elektrolyte weisen mehrere Minima auf. Der Verlauf läßt sich einerseits durch die Orientierung der Wasserdipole in der Nähe der Elektrolytionen, anderseits durch das Auftreten von Komplexen erklären. Auf nähere Einzelheiten und die Beziehung dieser Untersuchungen zu den Messungen anderer Experimentatoren kann hier aus Mangel an Zeit nicht eingegangen werden.

Literaturübersicht.

1. G. Ettisch und T. Peterfi, Pflügers Archiv **208**, 454, 1925.
2. J. Gicklhorn und K. Umrath, Protoplasma **4**, 223, 1928; A. Dejdar, Zeitschr. f. wissensch. Mikrosk. **46**, 361, 1929.
3. R. Fürth, Physik. Zeitschr. **28**, 697, 1927; Kolloidchem. Beihefte 1929, Sonderheft Elektrostatik in der Biochemie.
4. Vgl. u. a. R. Keller, Die Elektrizität in der Zelle, Mähr. Ostrau 1925; R. Fürth, Erg. d. Physiol. **27**, 864, 1928; Naturw. **16**, 777, 1928.
5. R. Fürth, Koll. Zeitschr. **37**, 200, 1925.
6. J. Gicklhorn, Koll. Zeitschr. **42**, 9, 1927.
7. R. Fürth, Kolloidchem. Beihefte 1929, Sonderheft Elektrostatik in der Biochem., Abderhaldens Handb. der biol. Arbeitsmethoden.
8. R. Fürth, Physik. Zeitschr. **26**, 719, 1925; Koll. Zeitschr. **41**, 300, 1927.
9. E. Ullmann, Zeitschr. f. Phys. **41**, 301, 1927.
10. A. Nistler, Kolloidchem. Beih. 1929, Sonderheft. Elektrostatik in der Biochemie; R. Fürth, Abderhaldens Handb. d. biol. Arbeitsmeth.
11. R. Fürth, Ann. d. Phys. **70**, 63, 1923.
12. R. Fürth und R. Keller, Biochem. Zeitschr. **141**, 18, 1923.
13. R. Fürth, Zeitschr. f. Phys. **22**, 98, 1924; **44**, 256, 1927; R. Pechhold, Ann. d. Phys. **83**, 427, 1927.
14. R. Fürth, Physik. Zeitschr. **25**, 676, 1924.

Diskussion.

Herr Sommerfeld (München): Sind die Färbungen der Bakterien, die für die Medizin so wichtig sind, ebenso elektrischer Natur, wie wir es hier von den Zellen und Wurzelteilen gehört haben? Soll man annehmen, daß der Unterschied zwischen Elektrolyten und z. B. Fettmolekülen letzten Endes auch durch die (allerdings maskierte) Ladung des Elektrolyten bedingt wird?

Herr Fürth: Zur ersten Frage ist zu bemerken, daß bisher eigens hierauf abzielende Untersuchungen nicht vorliegen. Es ist aber wahrscheinlich, daß die Färbung an Bakterien sich ebenso erklären läßt, wie die an anderen biologischen Objekten. Was die zweite Frage betrifft, so ist im Sinne der heutigen Auffassung chemischer Kräfte die Frage wohl zu bejahen.

Herr Keyßner (Ludwigshafen): Es lassen sich durch Anlage von Spannungen durch die Wurzel in die Pflanze Farbstoffe einführen, die normalerweise nicht oder nur schwer aufgenommen werden.

Herr Ladenburg (Berlin): Der Vorgang der Färbung, speziell der Kontrastfärbung in der Wurzel der Pflanze (der Erbse, von der die Rede war), scheint mir nicht ohne weiteres verständlich; da die ganze Wurzel negativ gegen die Umgebung ist und nur relative Potentialdifferenzen zwischen den einzelnen Teilen entstehen, ist eine rein statische Anlagerung der „positiven" Farbstoffteilchen an die relativ negativen Wurzelteile (und umgekehrt) zum Verständnis nicht ausreichend. Mir scheint, daß die in dem System entstehenden elektrischen Ströme eine wesentliche Rolle spielen, und dies kann auch für die Deutung der so schönen, fundamentalen Versuche, von denen wir hier gehört haben, und für die Schlüsse die man aus ihnen zieht, von Bedeutung sein.

Herr Gicklhorn: Der Vorgang der Färbung erfordert begreiflicherweise eine bestimmte Zeit, da der Farbstoff durch Diffusion an das Gewebe gebracht wird und durch bisher nicht näher analysierte Vorgänge lokal im Gewebe gespeichert wird. Die Zeit und ebenso die Konzentration muß empirisch ermittelt werden. Unter diesen Bedingungen färben sich tatsächlich die Stellen des höchsten Potentials zuerst und am stärksten, während die übrigen benachbarten Gewebepartien sich viel später färben. Der im Vortrag besprochene Fall setzt voraus, daß der Versuch rechtzeitig unterbrochen wird. Die Negativität der ganzen Wurzel bedeutet durchaus nicht, daß alle ihre Teile, insbesondere jenseits der mikroskopisch wahrnehmbaren Grenzen, nur negative Ladungen haben. Man muß vielmehr annehmen,

Digitized by Google

daß dazwischen auch positive Orte vorhanden sind, welche die Eintrittspforten für die entgegengesetzt geladenen Partikel bilden.

Herr Rumpf (Graz): In Anbetracht der Wichtigkeit dieser Fragen möchte ich mir erlauben darauf hinzuweisen, daß vor kurzer Zeit in Graz eine Dissertation abgeschlossen wurde, in welcher, angeregt durch die schönen Diffusionsversuche des Herrn Fürth ein etwas vereinfachter Apparat ausgearbeitet worden ist. Die Arbeit wird im wesentlichen wahrscheinlich in den „Annalen" publiziert werden.

Herr Wolfke (Warschau): 1. Wird die Ladung in dem Färbungsversuch in der Flüssigkeit im Strom allein durch die Teilchen getragen? — es müßten dann die Teilchen enorme Ladungen besitzen.

2. Sollte man die an der Zelle gemessenen Potentialunterschiede nicht als durch E.M.K. von Konzentrationsketten verursacht auffassen?

Herr Fürth: Beim Stromdurchgang durch eine Farbstofflösung wird der Ladungstransport keineswegs durch die Farbstoffpartikel allein bewirkt, da stets außer denselben noch sehr viele freie Ionen beiderlei Vorzeichens in der Lösung vorhanden sind, die an Zahl die der Farbpartikel um Größenordnungen übertreffen. Die Ladung der Teilchen ist also in durchaus normalen Grenzen.

Durch welche Ursachen die gemessenen Zellpotentiale hervorgerufen sind, können wir derzeit nicht sagen, es ist wenig wahrscheinlich, daß sie allein in den E. M. K. von Konzentrationsketten zu suchen wären.

Herr Schottky (Berlin): Ich möchte mir erlauben, zu der Berechnung der Teilchengröße kolloidaler Teilchen aus deren Diffusionsgeschwindigkeit eine Bemerkung zu machen. Die Aufgabe zerfällt in zwei Teile; einmal muß die wahre Diffusionskonstante der betreffenden Teilchen bestimmt werden, und sodann muß man aus dieser Diffusionskonstante und der bekannten Zähigkeit der betreffenden Flüssigkeit nach einer der hierfür anwendbaren Formeln den Radius der Teilchen berechnen. Ich fürchte nun, daß das von dem Herrn Vortragenden angegebene Verfahren den ersten Teil dieser Aufgabe nicht in allgemein zulässiger Weise löst, d. h. die beobachtete Diffusionsgeschwindigkeit der Farbteilchen gibt nicht die wahre, zur Bestimmung des Radius auszuwertende Diffusionskonstante, sondern etwas anderes, und zwar deshalb, weil die kolloidalen Teilchen, hier die Farbkörperchen, bekanntlich eine mehrfache elektrische Ladung tragen. Das hat aber zur Folge, daß jedem kolloidalen Teilchen eine Anzahl von entgegengesetzt geladenen freien Ionen in der Flüssigkeit zugeordnet ist, die sich, wegen der sonst auftretenden erheblichen Raumladungen, nicht weit von dem Mutterteilchen entfernen können. Vielmehr ist durch die elektrischen Kräfte ein so enger Zusammenhalt zwischen Mutterteilchen und kompensierenden Ionen bedingt, daß das eine sich nicht ohne die andern bewegen kann. Für den Diffusionsvorgang gibt das einen ähnlichen Effekt, als ob einem schwer beweglichen Fahrzeug zahlreiche Pferdchen vorgespannt wären, die eine große Beweglichkeit und jedes für sich den gleichen Fortschreitungsimpuls haben wie das fortzubewegende Fahrzeug selbst. Dadurch kommt eine scheinbare Diffusionskonstante des trägen Teilchens zustande, die, bei großer Beweglichkeit der freien Ionen, etwa im Verhältnis der zu einem Gespann im ganzen gehörenden freien Teilchen größer ist als die natürliche Diffusionskonstante des Kolloidteilchens. Ich glaube also, daß man zu einer richtigen Berechnung der wahren Diffusionskonstante aus der zunächst beobachteten „ambipolaren" Diffusionskonstante nur kommt, wenn man die Zahl und Beweglichkeit der kompensierenden freien Ionen für jedes Teilchen kennt, eine Zahl, die wahrscheinlich durch die bekannten elektrolytischen Einflüsse erheblich geändert werden kann, ohne daß die Teilchengröße in Wirklichkeit verändert wird.

Herr Fürth: Die Überlegung von Herrn Schottky, die auf eine bekannte Verallgemeinerung der Formel von Nernst über den Diffusionskoeffizienten von Elektrolyten hinausläuft, gilt nur dann, wenn sich in der Lösung außer den zu beobachtenden Farbstoffteilchen und den ihnen zugeordneten freien Ionen keine anderen Ladungsträger befinden. In der Tat muß z. B. bei iondispersen Farbstoffen die Auswertung der Diffusionsbeobachtungen nach der verallgemeinerten Nernstschen Formel vorgenommen werden. Bei kolloiddispersen Lösungen jedoch ist stets außer den beiden oben erwähnten Sorten von Ladungsträgern noch eine große Zahl von positiven und negativen Ionen vorhanden, die die Zahl der ersteren um Größenordnungen übertreffen, was sich in der relativ hohen Leitfähigkeit dieser Lösungen bemerkbar macht (vgl. die Antwort auf die Diskussionsbemerkung von Herrn Wolfke). Man kann sich leicht überlegen, daß in diesem Falle der von Herrn Schottky hervorgehobene Effekt nicht eintritt, und daß dann die Farbstoffpartikel genau so diffundieren werden, als ob sie keine Ladung tragen würden. Es gibt auch eine Reihe von Versuchen, wo durch gleichzeitige, direkte Messung der Teilchengrößen und der Diffusion die Gültigkeit der Einsteinschen Formel auch für geladene Teilchen bewiesen werden konnte. Die Auswertung der Diffusionsmessungen nach unserem Verfahren ist also auch bei geladenen, kolloiden Farbstofflösungen berechtigt.

Digitized by Google

Rud. Suhrmann (Breslau), Quantitative Untersuchungen im Absorptionsspektrum des Blutes und seiner Bestandteile.

Bei der Einwirkung des Sonnenlichtes auf den lebenden Organismus handelt es sich letzten Endes um die Auslösung photophysikalischer (z. B. Temperaturerhöhung) und photochemischer Vorgänge, die mit der Absorption der auftreffenden Strahlung durch die ihr entgegentretenden Substanzen aufs engste verknüpft sind. Es ist daher für die Beurteilung der Lichteinwirkung auf den Organismus unerläßlich, die spektrale Verteilung der Lichtabsorption durch die in Betracht kommenden Substanzen zu kennen, und zwar quantitativ, da wir nur auf diese Weise ein Bild für die Wirksamkeit bestimmter Spektralgebiete gewinnen können.

Eine der wesentlichsten strahlenabsorbierenden Substanzen ist bei den höheren Tieren das aus den Blutkörperchen und dem Plasma bestehende Blut, das die Haut in feinen Kapillaren durchdringt, in denen sich die Blutkörperchen von etwa 7,8 μ mittlerem Durchmesser gerade noch hindurchschieben können. Ich habe daher gemeinsam mit meinem medizinischen Mitarbeiter, Herrn Kollath vom hygienischen Institut der Universität Breslau, die Absorptionsspektren der beiden Blutbestandteile im Sichtbaren und im Quarzultraviolett quantitativ untersucht und gefunden, daß nicht nur die Lage der vorhandenen Banden, sondern auch die Stärke der Absorption bei gesunden Menschen und Tieren weitgehend konstant ist. Dagegen stellte es sich heraus, daß bei gewissen Krankheiten charakteristische Änderungen der Extinktion auftreten, daß man also die Spektralanalyse des Blutes zur Erforschung von Krankheiten, vielleicht auch zu diagnostischen Zwecken verwenden kann. Über die Ergebnisse unserer Untersuchungen, die in mehreren Arbeiten[1]) niedergelegt sind, will ich im folgenden zusammenfassend berichten.

Da die Bestandteile des Blutes durch zu große Lichtintensität leicht verändert werden, benutzten wir eine mit minimalen Lichtmengen arbeitende lichtelektrische Absorptionsapparatur (Fig. 1), bei der das Licht einer Quarzquecksilberlampe L zunächst in einem Quarzdoppelmonochromator M spektral zerlegt wird und dann als paralleles einfarbiges Strahlenbündel entweder durch einen Quarztrog T mit der zu untersuchenden Blutlösung, oder durch einen gleichen Trog mit der als Lösungsmittel dienenden Vergleichslösung fällt und darauf in eine Photozelle Z gelangt. Als Maß für die Lichtintensität wird die Aufladegeschwindigkeit eines hochempfindlichen Fadenelektrometers benutzt, so daß eine Absorptionsmessung auf zwei Stoppuhrablesungen zurückgeführt ist.

Die von uns verwendete Photozelle wurde von mir für den vorliegenden Zweck besonders konstruiert. Sie arbeitet vollkommen störungsfrei und vermag sowohl die langwellige rote, als die kurzwellige ultraviolette Strahlung anzuzeigen; ihre Empfindlichkeit wächst von langen zu kurzen Wellen kontinuierlich an, weist also kein spektrales Maximum auf.

Ist J_0 die Intensität des durch die Vergleichslösung gelangten ungeschwächten Strahles, J die Intensität des durch die zu untersuchende Lösung geschwächten Strahles, so ist nach dem Beerschen Gesetz

$$\log \frac{J_0}{J} = \alpha \cdot d = \varepsilon \cdot c \cdot d,$$

wobei c die Konzentration, d die Schichtdicke und ε den Extinktionskoeffizient, eine bei einer bestimmten Substanz für eine bestimmte Wellenlänge gültige Konstante bedeutet; $\alpha = \varepsilon \cdot c$ wird als Absorptionskonstante bezeichnet und ist naturgemäß von der Konzentration der Lösung abhängig, während ε, soweit das Beersche Gesetz gilt, von der Konzentration nicht beeinflußt wird. Wir haben uns davon überzeugt, daß das Beersche Gesetz in dem benutzten Konzentrationsgebiet erfüllt ist, wenn man die Konzentration der Plasmalösungen im Verhältnis 1:10, die der Blutkörperchenlösungen im Verhältnis 1:5 ändert.

Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß die Lösungen in richtiger Weise hergestellt werden, was uns beim Plasma erst nach längerem Bemühen gelang. Das Blut wird morgens nüchtern entnommen, bei Menschen aus der Vene der Ellenbogenbeuge, bei Ratten durch Herzpunktion. Man muß dazu eine gründlich gereinigte, sterile und völlig trockene Spritze verwenden und, um die Gerinnung zu vermeiden, eine genau abgemessene Menge des noch ungeronnenen Blutes (10 ccm) unmittelbar nach der Entnahme in eine genau abgemessene Menge 4 proz. Natriumzitratlösung (1 ccm) einfließen lassen. Mit einer geringen Menge des Blutzitratgemisches bestimmt man das Volumenverhältnis von Blutkörperchen zu Zitratplasma den „Hämatokritenwert", währenddem trennt man durch Zentrifugieren Blutkörperchen und Plasma voneinan-

1) R. Suhrmann u. W. Kollath: Biochem. Zeitschr. **184**, 216, 1927; Strahlentherapie **27**, 572, 1928; ebd. **30**, 145, 1928; ebd. **32**, 389, 1929. In diesen Arbeiten auch Literaturangaben. — Bei diesen Untersuchungen unterstützte uns die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft in großzügiger Weise, wofür wir ihr auch an dieser Stelle verbindlichst danken möchten.

Digitized by Google

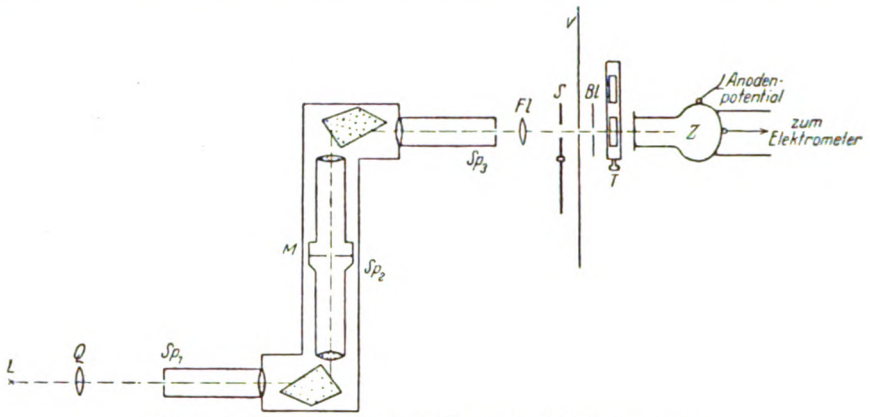


Fig. 1. Schematische Abbildung der Meßapparatur.

der, hebert das Plasma ab und stellt unter Benutzung einer 0,85 proz. Kochsalzlösung die gewünschte Verdünnung her, wobei der Zitratzusatz und der Hämatokritenwert natürlich zu berücksichtigen sind. Die Vergleichslösung wird in analoger Weise mit destilliertem Wasser und Zitrat erhalten. Das Plasma vollkommen unverdünnt zu messen, ist leider kaum möglich, da hierzu Tröge mit Schichtdicken von 10—40 μ erforderlich wären, die wiederum in einem Flächenbereich von etwa 30 qmm Abweichungen von nur 0,5 Proz. aufweisen dürften.

Die im Zentrifugierröhrchen zurückgebliebenen Blutkörperchen werden mit Kochsalzlösung öfters gewaschen und jedesmal abzentrifugiert. Darauf gibt man eine abgemessene Menge des Blutkörperchenbreies in einen Meßkolben mit mehrfach[1]) destilliertem Wasser und läßt sie hämolysieren. Der Kolben wird auf die gewünschte Konzentration aufgefüllt. Unmittelbar vor dem Einfüllen in den Absorptionstrog muß man die Lösung gut durchschütteln, um das Oxyhämoglobinspektrum zu erhalten. Außerdem ist es notwendig, zu Anfang und zu Ende einer Blutkörperchen- sowohl als einer Plasmameßreihe eine Kontrollmessung bei einer bestimmten Wellenlänge vorzunehmen, um festzustellen, ob sich die Lösung während der Aufnahme der Meßreihe nicht verändert hat.

In gewissen Fällen ist es zweckmäßig, das Blutserum an Stelle des Plasmas zu untersuchen. Man zentrifugiert dann das frisch entnommene Blut noch vor der Gerinnung, löst das Fibrinnetz mit den Blutplättchen mittels einer Platinnadel und zentrifugiert abermals. Dann legt sich das Netz wie eine abschließende Membran auf die Blutkörperchenschicht und das Serum kann völlig ungetrübt herausgehebert werden.

1) Unter Beachtung der für Absorptionsmessungen üblichen Maßnahmen.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß sämtliche Manipulationen steril vorzunehmen sind, da zahlreiche Saprophyten die Eigenschaft besitzen, den Blutfarbstoff zu verändern, oder die Eiweißbestandteile durch peptonisierende Fermente anzugreifen.

Während die in der beschriebenen Weise hergestellten Plasmalösungen bei genügender Verdünnung ($c = 0{,}01$)[1]) weitgehend frei von Trübungen sind, enthält die Blutkörperchenlösung noch die Leukozyten und die „Stromata", die Blutkörperchenschatten, weist also ein schwaches Tyndallphänomen auf. Trotzdem kann man mit ihr gut reproduzierbare Absorptionsmessungen

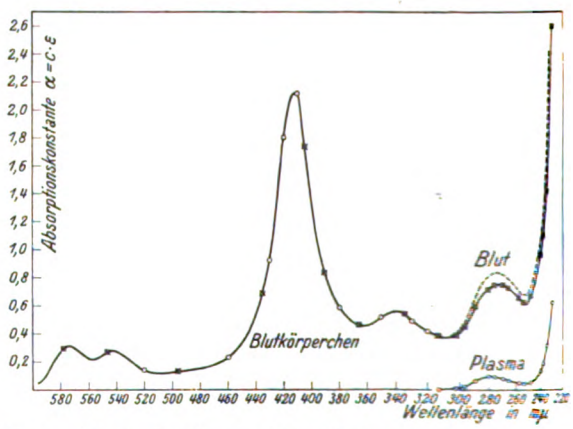


Fig. 2. Absorptionskurve einer Blutkörperchenlösung ($c = 0{,}001$) und einer Plasmalösung ($c = 0{,}00138$): Konzentrationsverhältnis beider Lösungen wie im menschlichen Blute $\left(\frac{\text{Blutk.}}{\text{Pl.}} = \frac{42}{58}\right)$.

ausführen und das Beersche Gesetz in einem Konzentrationsintervall von etwa 1:5 anwenden, falls man bei genügender Verdünnung ($c = 0{,}001$) arbeitet.

1) Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf unverdünntes Plasma bzw. unverdünnte Blutkörperchen gleich 1.

Digitized by Google

Das auf die geschilderte Weise erhaltene Absorptionsspektrum des menschlichen Blutes von 600 bis 230 $m\mu$[1]) gibt Fig. 2 wieder. Die beiden ausgezogenen Kurven beziehen sich auf eine Blutkörperchen- und eine Plasmalösung, deren Konzentrationen im gleichen Verhältnis stehen, wie Blutkörperchen und Plasma in dem untersuchten Blute. Addiert man die Plasmakurve zur Blutkörperchenkurve, so erhält man also die Absorptionskurve des Gesamtblutes, in der Verdünnung $c = 0{,}00238$, wie durch die gestrichelte Kurve angedeutet ist. Man sieht, daß im sichtbaren und im langwelligen UV die Blutkörperchen bei weitem am meisten absorbieren, das Plasma macht sich erst von 300 $m\mu$ ab bemerkbar. Die beiden für die Farbe des Blutes maßgebenden Maxima im Gelben (577 $m\mu$) und Gelbgrünen (542 $m\mu$) treten gegenüber dem an der Grenze des Violett bei 413 $m\mu$[2]) gelegenen und den im Ultraviolett bei 340 $m\mu$ und 280 $m\mu$ gefundenen an Intensität weit zurück. Das Blut vermag also gerade die im Verhältnis schwache, aber für den Organismus wichtige Sonnenultraviolettstrahlung kräftig in sich aufzunehmen.

Noch deutlicher wird dies durch folgende Betrachtung. Wie ich erwähnt habe, befinden sich in der tierischen Haut feine Kapillaren, durch welche sich die Blutkörperchen einzeln mit Plasmazwischenräumen oder in Reihen — die ungefähr linsenförmigen Blutkörperchen mit der Breitseite aneinandergereiht — hindurchschieben. Da die Blutkörperchen alle Lagen einnehmen können, dürfen wir mit einem mittleren Durchmesser der in einer Kapillare dem Lichte entgegentretenden Blutkörperchen von 7,8 μ Dicke rechnen. Aus der Absorptionskurve der Blutkörperchenlösung läßt sich nun in guter Annäherung berechnen, daß eine solche Schicht im Roten (680 $m\mu$) nur 5 Proz., im Violetten (413 $m\mu$) dagegen 98 Proz. und an der Grenze des Sonnenultraviolett (300 $m\mu$) 46 Proz. des auffallenden Lichtes wegnimmt. Die langwellige rote Strahlung dringt also verhältnismäßig tief in den Organismus ein. Dagegen geht der Absorptionsprozeß der kurzwelligen Strahlung durch das Blut offenbar in ganz geringer Tiefe der Haut vor sich. Man wird deshalb eine erhöhte therapeutische Wirkung erzielen, wenn man während der Strahlenbehandlung für eine gute Durchblutung der Haut sorgt. Hierdurch wird zugleich der photochemische Umsatz vergrößert, da in der Zeiteinheit eine größere Anzahl von Blutkörperchen, bzw. eine größere Menge Plasma der heilenden Strahlung ausgesetzt sind.

Wir haben nun unsere Messungen auf Menschen verschiedenen Geschlechtes und Alters, sowie auf Ratten und Meerschweinchen[1]) ausgedehnt. Dabei zeigte es sich, daß bei gesunden Individuen der gleichen Art, des gleichen Alters und Geschlechtes eine weitgehende Übereinstimmung der Werte zu beobachten ist. Die sichtbaren, die violette, sowie die bei 340 $m\mu$ gelegene ultraviolette Absorptionsbande konnten wir bei allen untersuchten gesunden Individuen sogar innerhalb

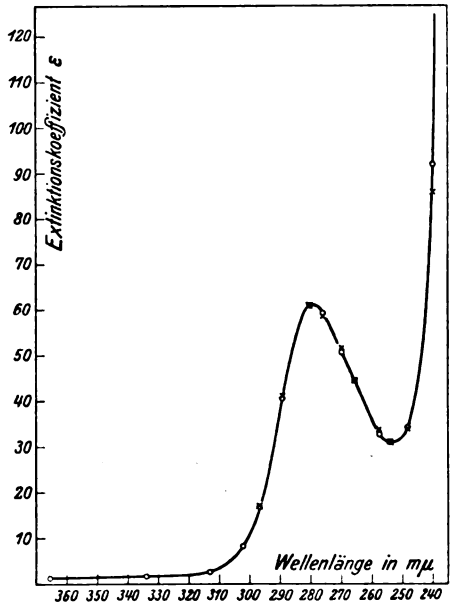


Fig. 3. Extinktionskoeffizienten des menschlichen Serums: —o—o—o— gesunder dunkelhaariger Mann; × gesunder blonder Mann.

weniger Promille gleichzeitig zur Deckung bringen. Diese Banden gehören offenbar dem in allen Fällen gleichen eigentlichen Blutfarbstoff an. Die Unterschiede der Kurven mehrerer Männer (dunkelhaariger und blonder) lagen von 300 bis etwa 240 $m\mu$ innerhalb der Versuchsfehler (falls die violette Bande zur Deckung gebracht war). Bei Mann und Frau

1) Von 600 bis 500 $m\mu$ ist die Kurve nach den nur im Sichtbaren vorgenommenen Messungen von J. Strub, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **24**, 97 1926, dehnen sich unsere Werte gut anschließen, ergänzt. Die mit ⊗ bezeichneten Punkte wurden mit *Hg*-Linien, die mit ○ bezeichneten mittels des kontinuierlichen Spektrums erhalten. Im letzteren Falle bedienten wir uns der von G. Gehlhoff angegebenen (Zeitschr. f. techn. Phys. **1**, 10, 228, 1920) Wolframlampe mit Quarzfenster, die uns Herr Prof. Gehlhoff freundlichst zur Verfügung stellte; wir möchten ihm hierfür auch an dieser Stelle herzlich danken.

2) O. Schumm, Im Handb. d. Biolog. Arbeitsmethoden, Abt. 4; 3. Teil, 1. Hälfte; S. 116ff.

1) Ratten und Meerschweinchen, weil diese zu tierexperimentellen Erkrankungen benutzt werden.

Digitized by Google

wiesen die Kurven erst von etwa 260 $m\mu$ ab größere Abweichungen (mehrere Proz.) auf. Bei Mann und Knabe hingegen traten Unterschiede der Blutkörperchenkurven von einigen Prozenten bereits unterhalb von 300 $m\mu$ auf und erlangten unterhalb von 250 $m\mu$ Werte von etwa 10 Proz.

Tabelle I.

Absorptionskonstanten α der Blutkörperchenlösung eines Menschen (blonder Mann) und einer Ratte, letztere bezogen auf gleichen Gehalt an Blutfarbstoff.

Wellenlänge λ in m μ	Mensch $c = 0{,}001$	Ratte $c = 0{,}0012$
577,9	0,2938	—
546,1	0,2652	—
496,0	0,1308	—
435,8	0,688	0,688
404,7	1,735	1,737
390,7	0,830	0,827
365,5	0,463	0,470
334,1	0,543	0,544
313,2	0,3878	0,411
302,2	0,3895	0,418
296,7	0,451	0,474
289,3	0,600	0,629
280,3	0,715	0,770
276,0	0,747	0,786
269,9	0,750	0,811
265,5	0,728	0,811
257,6	0,657	0,723
254,0	0,626	0,733
248,2	0,671	0,754
239,9	0,945	1,130
237,8	1,037	1,323
234,5	1,378	1,887
230,0	2,599	—

Tabelle II.

Extinktionskoeffizienten ε des menschlichen Serums.

Wellenlänge λ in m μ	1. Versuchsperson Dunkelhaar. Mann	2. Versuchsperson Blonder Mann	Unterschied in Proz.
365,5	1,31	—	—
334,1	1,66	—	—
313,2	2,54	—	—
302,2	8,07	—	—
296,7	16,85	16,70	0,9
289,3	40,40	41,03	1,5
280,3	60,77	60,81	0,07
276,0	59,26	58,58	1,1
269,9	50,59	51,52	1,8
265,5	44,31	44,25	0,1
257,6	32,55	33,66	3,3
254,0	30,97	31,04	0,2
248,2	34,07	33,63	1,3
239,9	91,69	85,83	6,5
237,8	135,1	—	—
234,5	229,0	—	—

Unterhalb von 300 $m\mu$ begannen auch die Verschiedenheiten der Kurven von Mensch und Ratte. Offenbar machen sich von da ab die in verschiedenen Lebensaltern bei verschiedenen Konstitutionen, Geschlechtern, Rassen usw., sowie bei verschiedenen Tierarten vorhandenen Abweichungen in der Zusammensetzung der Blutkörperchen bezüglich der Eiweiß- und der Lipoidbestandteile bemerkbar. In Tab. I sind die mit den Blutkörperchenlösungen eines gesunden blonden Mannes und einer gesunden Ratte erhaltenen Werte der Absorptionskonstanten in Abhängigkeit von der Wellenlänge eingetragen.

Fig. 3 (Tab. II) enthält die Extinktionskoeffizienten des menschlichen Serums, und zwar sind außer den bei einem gesunden dunkelhaarigen Manne gefundenen Werten auch die für einen gesunden blonden Mann erhaltenen Werte eingetragen. Man sieht, daß die Abweichungen sehr gering sind, erst bei 240 $m\mu$ erreichen sie einige Prozent. Fig. 4 zeigt die

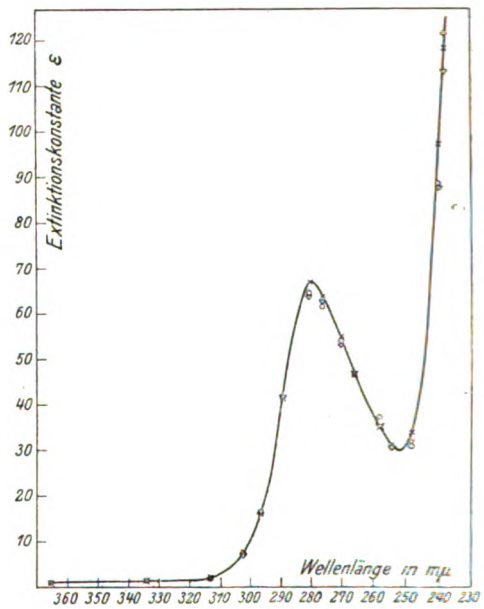


Fig. 4. Extinktionskoeffizienten des menschlichen Plasmas: —×—×—×— gesunder blonder Knabe; ▽ kränklicher blonder Knabe; o gesunde dunkelhaarige Frau.

Größe der Abweichungen des Plasmas eines gesunden blonden Knaben (ausgezogene Kurve und ×), eines kränklichen blonden Knaben (▽) und einer gesunden dunkelhaarigen Frau (o). Bei Verschiedenheit des Alters, des Geschlechtes und der Konstitution treten also bereits in der Gegend des Absorptionsmaximums des Plasmas (280 mμ) Abweichungen von mehreren Prozenten

Digitized by Google

auf. Die Extinktionskoeffizienten der Frau und des gesunden Knaben sind in Tab. III enthalten.

Tabelle III.

Extinktionskoeffizienten ε des Plasmas einer Frau und eines Knaben.

Wellenlänge λ in m μ	Frau (dunkelhaarig)	Knabe (blond)
365,5	1,014	0,956
334,1	1,399	1,330
313,2	2,151	2,133
302,2	7,54	7,49
296,7	16,53	15,98
289,3	41,6	41,2
280,3	64,6	66,9
276,0	61,5	63,7
269,9	53,95	54,9
265,5	46,5	46,4
257,6	37,30	35,15
254,0	30,47	31,17
248,2	30,83	33,75
239,9	88,4	97,0
237,8	121,1	118,0
234,5	213,2	216,4
230,0	422	453

Die Übereinstimmung der an gesundem Blut der gleichen Tierart erhaltenen Kurven ließ es lohnend erscheinen, die Absorptionsspektralanalyse auch auf kranke Tiere und Menschen anzuwenden, da anzunehmen war, daß bei gewissen Krankheiten charakteristische Unterschiede in den Spektren der Blutkörperchen

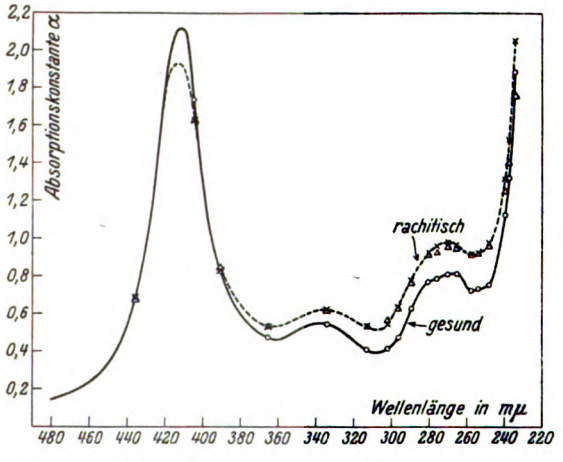


Fig. 5. Absorptionskurve der Blutkörperchenlösung ($c = 0{,}0012$) einer gesunden Ratte: -o-o-o- ; Absorptionskurve der Blutkörperchenlösung zweier an Rachitis erkrankter Ratten: --x--x--x-- und --△--△--△--.

und des Plasmas auftreten würden, die zur näheren Erforschung dieser Krankheiten herangezogen werden könnten.

Als erste Gruppe von Krankheiten wurden die Avitaminosen untersucht[1]), die durch mangelhafte Ernährung hervorgerufen werden und die man experimentell an Tieren erzeugen kann. Durch Lichtbestrahlung ist bei ihnen zum Teil eine Änderung des Krankheitsbildes zu erzielen. In allen Fällen zeigten sich beträchtliche und charakteristische Änderungen entweder bei den Blutkörperchen oder im Plasma oder bei beiden Blutbestandteilen. Als Beispiele seien hier die Ergebnisse an Rachitis und an Xerophthalmie angeführt.

Fig. 5 gibt die Blutkörperchenkurve einer gesunden und einer an Rachitis erkrankten Ratte wieder. Um die Unterschiede deutlicher hervortreten zu lassen, sind die Kurven bei $\lambda = 435{,}8\ m\mu$ und 390,7 $m\mu$ durch Multiplikation der Absorptionskonstanten der rachitischen Ratte mit dem Faktor 1,104 zur Deckung gebracht worden. Außerdem sind die an einer zweiten rachitischen Ratte erhaltenen Absorptionskonstanten (nachdem sie bei 435,8 und 390,7 $m\mu$ zur Deckung gebracht wurden) in die Figur eingetragen (△). Man sieht, daß die Abweichungen von den Werten der gesunden Ratte bei beiden kranken Ratten im gleichen Sinne liegen, daß sie also charakteristisch für die Art der Erkrankung sind. Es liegt eine schwere Schädigung der Blutkörperchen vor, und zwar ist der Blutfarbstoff selbst beim kranken Tier chemisch verändert, denn die violette Absorptionsbande läßt sich nicht zur Deckung bringen. Die rachitische Anämie ist also bei der Rattenrachitis kein einfacher Hämoglobinmangel sondern eine Veränderung des Blutfarbstoffes, vielleicht in dem Sinne, daß ein normalerweise nicht vorhandenes Derivat des Blutfarbstoffes auftritt.

Auch das Plasma erscheint zunächst stark verändert (Fig. 6). Bei näherer Untersuchung der Plasmakurven ergibt sich jedoch, daß hier hauptsächlich nur eine Konzentrationsänderung der im Ultraviolett absorbierenden Bestandteile vorliegt. Trägt man nämlich die Differenzen der Logarithmen der gemessenen Extinktionskoeffizienten von normalem und krankem Plasma mit ihren Meßfehlern als Ordinaten auf (Fig. 7), so erkennt man, daß die Differenzen nur relativ wenig voneinander abweichen, was einer Konzentrationsänderung entspricht. Dies stimmt mit den chemischen Befunden überein, die bei Rachitis keine Änderung der Lipoide, sondern nur Mineralveränderungen, welche die Lichtabsorption offenbar nicht beeinflussen, ergeben haben.

1) An dieser Untersuchung war Prof. Leichtentritt, Breslau, beteiligt.

Digitized by Google

Bei der Xerophthalmie hingegen weisen die Differenzwerte der Plasmakurven einen deutlichen Gang auf, welcher zeigt, daß das Plasma bei dieser Krankheit eine Änderung in der Zusammensetzung der absorbierenden Bestandteile erfährt. Die Blutkörperchenkurven

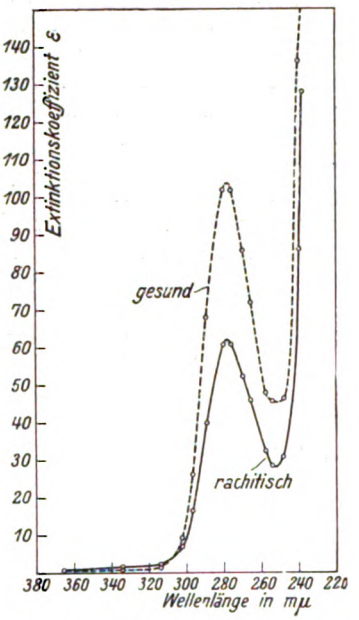


Fig. 6. Extinktionskoeffizienten des Plasmas einer gesunden und einer an Rachitis erkrankten Ratte.

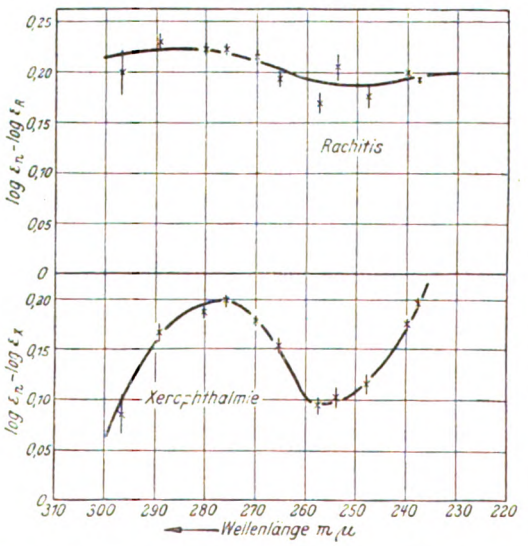


Fig. 7. Logarithmische Differenzkurven der Extinktionskoeffizienten von gesundem und krankem Rattenplasma bei Rachitis und Xerophthalmie.

jedoch lassen sich weitgehend zur Deckung bringen (Fig. 8), sie sind also bei der Xerophthalmie nicht krankhaft verändert.

Die Beispiele dürften gezeigt haben, daß mit der Anwendung der quantitativen Absorptionsspektroskopie auf das Blut ein neuer Weg für die Krankheitsforschung insofern gewiesen ist, als durch sie Hinweise auf bestimmte Bestandteile oder Gruppen von Bestandteilen der Blutkörperchen und des Blutplasmas, die durch die Krankheit eine Änderung erfahren haben, gegeben werden.

Man darf allerdings nicht außer acht lassen, daß das Blutplasma chemisch sehr kompliziert zusammengesetzt ist und sich im gleichen Spektralgebiet die Absorptionskurven verschiedener chemischer Körper überlagern. Es ist daher

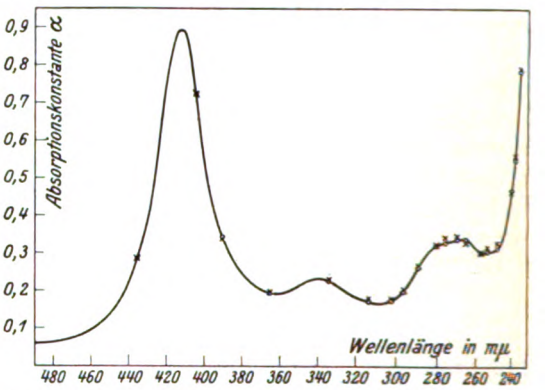


Fig. 8. Absorptionskurve der Blutkörperchenlösung einer gesunden Ratte ($c = 0{,}0005$): o–o–o–; Absorptionskonstanten der Blutkörperchenlösung einer an Xerophthalmie erkrankten Ratte: ×.

zumeist schwierig, anzugeben, welcher chemische Körper im Plasma neu hinzugetreten oder verschwunden ist; es sei denn, daß der neu hinzugetretene Körper in einem Spektralgebiet kräftige Absorptionsbanden besitzt, in welchem das Plasma nur schwach absorbiert, also von 300 $m\mu$ an aufwärts. So könnte z. B. Hämatin im Blutserum leicht quantitativ nachgewiesen werden[1]). Ein großer Vorteil der quantitativen Absorptionsspektroskopie liegt gegenüber den chemischen Methoden vor allem darin, daß nur sehr geringe Mengen Blut (oder anderer Körperflüssigkeiten) erforderlich sind, die für die chemische Analyse bei weitem nicht ausreichen würden.

Bei den Blutkörperchen liegen die Verhältnisse gegenüber dem Plasma insofern günstiger, als man deren Absorptionskurven bei unverändertem Blutfarbstoff für die violette Bande zur Deckung bringen kann und nun die Farbstoffkurve von der Blutkörperchenkurve abzuziehen

1) Das Gleiche gilt auch für andere Körperflüssigkeiten, wie Harn, der bei gewissen Krankheiten Derivate des Blutfarbstoffes, wie Porphyrin und Methämoglobin enthalten kann.

Digitized by Google

vermag. Ist dies nicht möglich, ist also der Farbstoff krankhaft verändert, so ist das auch ein wichtiger Befund.

Man darf also nicht erwarten, daß künftig an Stelle jeder anderen Untersuchung des Erkrankten nur die Aufnahme seines Blutspektrums erforderlich ist, um die Diagnose stellen zu können. Die quantitative Blutspektralanalyse wird vielmehr in solchen Fällen am Platze sein, wo ähnliche Symptome bei mehreren Krankheiten auftreten und keine Möglichkeit besteht, zu entscheiden, welche Krankheit tatsächlich vorliegt. Die quantitative spektrale Blutuntersuchung kann dann vielleicht die Entscheidung liefern.

Diskussion.

Herr Eggert (Leipzig): Besteht ein Zusammenhang zwischen den vom Herrn Vortragenden gezeigten Absorptionskurven des Blutes und den Lichtempfindlichkeitskurven der menschlichen Haut, die Haußer und Mitarbeiter aufgenommen haben? Die Absorptionsbande des roten Blutfarbstoffes im Blauviolett scheint offenbar für die Lichtwirkung auf die Haut nicht in Betracht zu kommen.

Herr Suhrmann: Ein deutlicher Zusammenhang läßt sich zwischen der Erythemkurve von Haußer und Yahle und der Plasmaabsorptionskurve feststellen. Dort wo der Anstieg der letzteren beginnt, überschreitet die Erythemkurve ein Maximum, erreicht ein Minimum an genau der gleichen Stelle, an der das Maximum der Plasmakurve liegt bei 280 $m\mu$, steigt mit abnehmender Plasmaabsorption an und besitzt ein Maximum an der Stelle des Minimums der Plasmaabsorption bei etwa 253 $m\mu$. Dieser Zusammenhang ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß das Plasma oder dem Plasma ähnliche Substanzen das Eindringen der kurzwelligen Strahlung ($\lambda < 295\ m\mu$) an die Stellen der Erythemwirkung beeinträchtigen und dadurch die Erythemwirkung selbst herabsetzen. Durch die violette Blutbande wird die Erythemwirkung sicher nicht direkt beeinflußt; jedoch ist eine photochemische Wirkung auf den Organismus durch Vermittlung dieser Absorptionsbande wohl möglich.

Herr Lichtenecker (Reichenberg): Wurden die Versuche auch ausgedehnt auf Vergleichspersonen, die vor Sonnenstrahlung geschützt, beziehungsweise ihr stark ausgesetzt waren, um auffällige durch die Insolation hervorgerufene Änderungen im Blut festzustellen?

Herr Suhrmann: Wir beabsichtigten zuerst solche Versuche auszuführen, kamen jedoch später wieder davon ab, weil wohl anzunehmen ist, daß etwaige im Blute selbst bei der Bestrahlung vor sich gegangene Änderungen bis zur Ausführung der Messung wieder zurückgegangen sind.

Frau Dr. Marie Anna Schirmann (Wien): Ich möchte mir zu dem Thema die Frage erlauben, ob bis jetzt in der diesbezüglichen experimentellen Biologie bei vergleichenden Beobachtungen des Einflusses ultravioletten Lichtes z. B. auf verschieden stark rachitische Ratten, die erwähnte Veränderung des Blutes und des Plasmas bezüglich seiner geänderten ultravioletten Absorptionsfähigkeit auch berücksichtigt wird? Soweit mir bekannt, ist dies bisher nicht der Fall und es liegt dann darin sicherlich bei den genannten Vergleichsbeobachtungen eine nicht zu unterschätzende Fehlerquelle.

Herr Suhrmann: Dies ist bisher noch nicht geschehen. Es dürfte sich aber lohnen bei Bestrahlungsversuchen an rachitischen Ratten deren Blutkörperchenabsorptionskurve zu verfolgen. Man könnte den Heilungsprozeß auf diese Weise vielleicht quantitativ beobachten; zumal für die Untersuchung der Blutkörperchenkurve nur wenige Tropfen Blut erforderlich sind.

K. W. Meißner (Frankfurt a. M.), Ein Interferometer zur Untersuchung von Wachstumsvorgängen.

Zur Untersuchung von Wachstumsvorgängen an Pflanzen sind bisher verschiedene Methoden angewendet worden, die entweder nach dem Prinzip des Kathetometers durch direktes Anvisieren eines Pflanzenteiles arbeiten (optische Vergrößerung) oder die Dimensionsänderung unter Anwendung von Hebelvorrichtungen, Drehspiegel und Lichtzeiger mechanisch-optisch vergrößert zur Wahrnehmung bringen; eine andere, sehr empfindliche Methode läßt sich auf die Verwendung des Whiddingtonschen Schwebungskondensators gründen.

Es liegt nahe, für die genannten Untersuchungen das interferometrische Meßprinzip zu verwenden, da die in Betracht kommenden Wachstumsgeschwindigkeitsgrößen in der Größenordnung von 1 μ/sec liegen.

Im folgenden soll ein Instrument beschrieben werden, das sich durch seine Konstruktion und die Verwendung der interferometrischen Methode zur genauen Messung von Dimensionsänderungen an Körpern überhaupt (als Dilatometer), im besonderen aber zur Untersuchung von Wachstumsvorgängen an Pflanzen eignet. Hauptwert wird dabei auf die Beschreibung der Wirkungsweise und des Baus dieses neuen Hilfsmittels gelegt;

Digitized by Google

über Ergebnisse der ersten Untersuchung an Pflanzen, die der Botaniker Prof. Laibach in Frankfurt a. M. seit zwei Jahren mit Erfolg durchgeführt hat, wird dieser selbst an anderer Stelle ausführlich berichten.

Das Prinzip des Apparates ist kurz folgendes. Die Pflanze bewirkt durch ihre Dimensionsänderung (Wachsen oder Schrumpfen) eine entsprechende Parallelbewegung eines Spiegelchens, das den geeigneten Teil irgendeines Interferometers bildet. Durch diese Bewegung wird die mit dem Interferenzapparat erzeugte Interferenzerscheinung beeinflußt, die Interferenzstreifen oder -ringe „wandern"; aus der Wanderungsgeschwindigkeit ergibt sich ein Maß für die Wachstumsgeschwindigkeit.

Für die Verwirklichung dieses Prinzipes ist es vor allen Dingen erforderlich, eine Parallelführung des Spiegels zu finden, die ohne große Kräfte auch von zarten Pflanzen betätigt werden kann und die trotzdem wenigstens für kleine Verschiebungen (5 bis 10 mm) eine genügend genaue Parallelführung gewährleistet.

Eine solche Parallelführung stellt die im Prinzip einfache, schon von Roberval angegebene Hebelkonstruktion dar, die auch bei der sog. Tafelwage Anwendung findet. In Fig. 1 ist das Prinzip schematisch wiedergegeben. Vier Stäbchen a, b, c, d sind durch Gelenke miteinander verbunden und bilden, da $a = b$ und $c = d$ ist, ein Parallelogramm; durch die Mitten von c und d gehen zwei feste Achsen A und B, um die eine Drehung von c und d leicht möglich ist. Bei

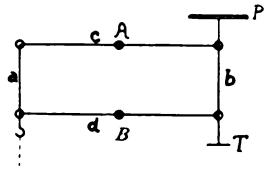


Fig. 1.

einer solchen Drehung bleiben b und c immer parallel zu AB. Ist wie in der hier mitgeteilten Anwendung AB vertikal, so wird also eine senkrecht zu b angebrachte horizontale Platte P parallel in vertikaler Richtung verschoben. Allerdings tritt dabei eine seitliche Verschiebung der Stütze b ein, aber bei Verwendung eines Planspiegels P und bei Justierung des Spiegels senkrecht zu b übt diese Seitwärtsbewegung auf die Interferenzerscheinung keinen Einfluß aus.

Der an und für sich für die korrekte Wirkung der Parallelführung unnötige Teil a ist aus Symmetriegründen beibehalten worden.

Wie weiter unten noch gezeigt werden wird, wirkt die Pflanze entweder durch Druck von unten auf das Tellerchen T oder durch Zug unter Zwischenschaltung eines Glas- oder Quarzfadens auf die linke Seite der Wage (Stäbchen a) ein.

Zur Ermittlung der Parallelverschiebung des Spiegels P wird dieser in der hier beschriebenen Ausführungsform als Spiegel eines vertikal angeordneten Michelsonschen Interferometers benutzt.

Das Michelsonsche Interferometer ist der Form wie der prinzipiellen Wirkungsweise nach so oft beschrieben worden, daß es genügt, hier das wesentlichste hervorzuheben. In Fig. 2

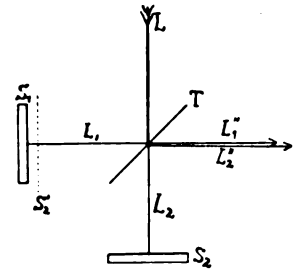


Fig. 2.

ist der verwendete Strahlengang wiedergegeben. Der Lichtstrahl L wird durch die Transmissionsplatte T in zwei Strahlen L_1 und L_2 zerlegt, die von den Spiegeln S_1 bzw. S_2 zurückgeworfen werden und erneut von der Transmissionsplatte zerlegt werden, so daß in der zu L senkrechten Richtung zwei Strahlen L_1'' bzw. L_2'' verlaufen, die als kohärente Strahlen interferenzfähig sind.

Die entstehende Interferenzerscheinung versteht man am besten, wenn man bedenkt, daß dem in Richtung L_2'' oder L_1'' schauenden Auge der Strahl L_2'' von dem durch T erzeugten Spiegelbild S_2' des Spiegels S zu kommen scheint. Die durch das Interferometer entstehende Interferenzerscheinung ist dieselbe wie die, die man erhält, wenn man eine „Luftplatte" $S_1 S_2'$ von einer ebenen Welle treffen läßt und im reflektierten Licht beobachtet. Ist die Justierung der Spiegel S_1 und S_2 so, daß S_1 parallel zu S_2' ist, so sieht man bei Akkommodation auf ∞ die „Kurven gleicher Neigung", konzentrische Kreise, wenn das Auge senkrecht zu S_1 schaut. Diese z. B. für die absolute Wellenlängenmessung wichtigen Interferenzen sind für den hier interessierenden Apparat ohne Belang, da wir für die Messung die Interferenzen „gleicher Dicke" benützen, die entstehen, wenn die Spiegel S_1 und S_2 so justiert sind, daß $S_1 S_2'$ einen kleinen Winkel miteinander bilden.

Sind S_1 und S_2 plane Spiegel, so ist die Interferenzerscheinung ein System paralleler heller Streifen, deren Abstand durch den Neigungswinkel der beiden Flächen S_1 und S_2' und die Wellenlänge des benutzten Lichtes gegeben ist.

Digitized by Google

Die Streifen gehen parallel zur Schnittkante von S_1 und S_2' und sind am schärfsten bei Akkommodation des Auges (bzw. bei Einstellung des Fernrohres) auf die „Referenzfläche" S_2'.

Schneidet die Fläche S_1 die Fläche S_2' innerhalb des Gesichtsfeldes, so ist diese Schnittlinie dadurch ausgezeichnet, daß der Gangunterschied der Wellen W_1' und W_2' an dieser Stelle für alle Farben gleich Null ist; aus diesem Grunde ist der Interferenzstreifen, der zugleich die Schnittlinie der beiden Ebenen ist, bei Beleuchtung mit weißem Lichte weiß[1]). Zum Unterschied von den anderen Streifen heißt er der achromatische Streifen.

Verschiebt sich in der Fig. 2 der Spiegel S_2 nach oben, so wandert S_2' in der Richtung gegen das Auge; der achromatische Streifen und damit das ganze Interferenzbild wandert nach oben; eine Verschiebung von S_2 nach unten ruft in gleicher Weise ein Wandern der Interferenzstreifen nach unten hervor. Wie sich leicht einsehen läßt, ruft eine Verschiebung von S_2 um eine halbe Wellenlänge eine Wanderung des Streifensystems um eine Streifenbreite hervor, und da sich auch in ungünstigen Fällen $^1/_{10}$ Streifenverschiebung leicht messen läßt, bedeutet dies, daß man bei Benutzung von Licht der Wellenlänge 0,5 μ Verschiebungen des Spiegels S_2 bis auf 0,025 μ messen kann.

An Stelle des Planspiegels S_1 wird bei dem hier beschriebenen Instrument ein Konkav- oder Konvexspiegel verwendet. Die Interferenzerscheinung gleicher Dicke ist dabei die gleiche, die wir vom Newtonschen Farbenglas her kennen: es entstehen konzentrische Kreise, deren Radien in erster Näherung nach einem quadratischen Gesetze geordnet sind.

Ein anschauliches Bild der Interferenzerscheinung erhält man, wenn man sich eine Schar zu S_2 paralleler Ebenen denkt, die im Abstand $\lambda/2$ gelegt sind und diese Ebenenschar von einer Kugel (Radius R) geschnitten denkt. Projiziert man die Schnittkreise auf eine der Parallelebenen orthogonal, so ist das Projektionsbild identisch mit der Interferenzerscheinung (Fig. 3). Dieses Bild erlaubt auch sofort die Veränderungen des Interferenzbildes zu verstehen, wenn die Kugelfläche oder die Ebenenschar sich bewegen. Halten wir die Kugel fest und lassen die Ebenen wandern, etwa gegen den Kugelmittelpunkt zu, so wandern die schon entstandenen Schnittkreise nach außen und neue bilden sich vom Zentrum der konzentrischen Kreise aus. Berührt die Kugel gerade eine Ebene, so gibt sich diese Berührung im Interferenzbild durch einen hellen Fleck im Zentrum zu erkennen und der nächste helle Ring hat einen Radius $\sqrt{\lambda \cdot R}$, der zweite von $\sqrt{\lambda R \cdot 2}$ usw. Bewegen wir die Kugel kontinuierlich, so hat man den Eindruck, als ob Ringe aus dem Zentrum „hervorquellen", größer und größer werden und schließlich aus dem Gesichtsfeld verschwinden. Bewegen sich die Ebenen umgekehrt

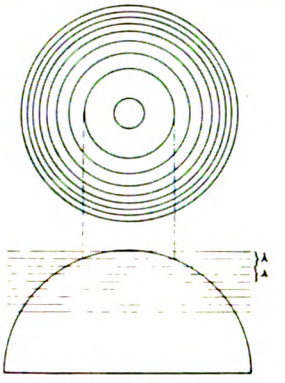


Fig. 3.

von dem Kugelmittelpunkt weg, so hat man den Eindruck, als ob die sichtbaren Ringe sich zusammenziehen und im Zentrum „dem Sinkgebiet" verschwinden. Die Richtung der Verschiebungen gibt sich also durch die Richtung der Streifenverschiebungen zu erkennen.

Die Verschiebung der gedachten parallelen Ebenen kommt beim Interferometer durch die Verschiebung des ebenen Spiegels zustande und offenbar hat sich der Spiegel zwischen dem Auftreten zweier heller Flecke im Zentrum des Interferenzbildes um $\lambda/2$ verschoben.

Die Verwendung eines Kugelspiegels an Stelle des einen Planspiegels bringt gewisse Vorteile mit sich, wenn es sich bei kontinuierlicher Verschiebung des Spiegels S_1 um die Zählung und Registrierung einer großen Zahl von „Ringdurchgängen" handelt. Auch ohne Fadenkreuz im Fernrohrokular läßt sich durch Beobachtung der „zentralen Zone" des Ringsystems mit großer Schärfe das Auftreten eines hellen Flecks beobachten und es zeigt sich, daß bei langen Meßreihen das Auge bei dieser Beobachtungsart viel weniger ermüdet, als wenn das Vorbeiwandern der geradlinigen Interferenzen und das jeweilige Zusammenfallen eines Interferenzstreifens mit dem Faden des Okulars zu beobachten ist.

Beschreibung des Instrumentes.

Nach den vorausgegangenen Erläuterungen kann die Beschreibung der Bauart des Instrumentes in der jetzt von der Firma Dr. Steeg & Reuter, Bad Homburg, hergestellten Form kurz gehalten

1) Der Streifen kann auch schwarz sein, wenn die Transmissionsplatte nicht halbdurchlässig versilbert wird; dann ist bei der Reflexion an Glas in Luft an der Transmissionsplatte der Phasenverlust in Rechnung zu setzen.

Digitized by Google

werden. In Fig. 4 ist das fertige Interferometer wiedergegeben. Die Einzelheiten lassen sich besser aus der Konstruktionszeichnung Fig. 5 erkennen.

Auf einer starken, vertikalen Messingplatte, die von einem ebenfalls stark gehaltenen, breiten

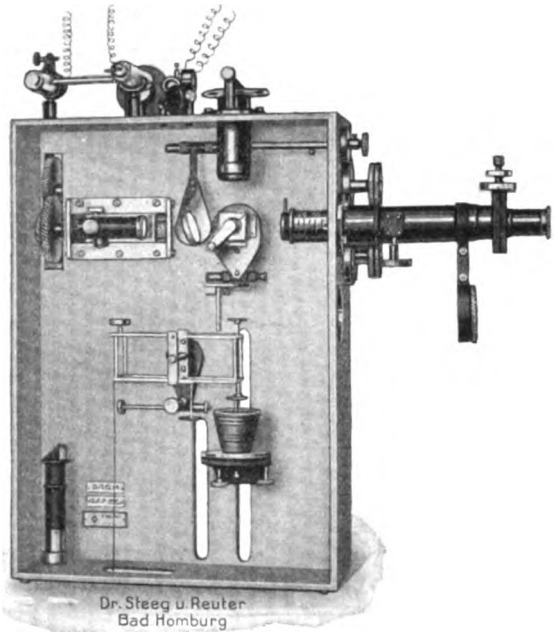


Fig. 4.

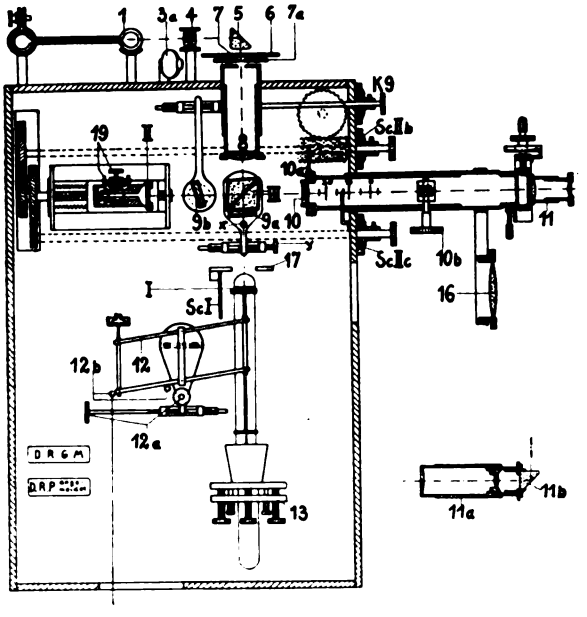


Fig. 5.

Messingrahmen umschlossen ist, sind die gegen Verlagerungen empfindlichsten Teile des Interferometers, Meßspiegel, Kugelspiegel auf Schlitten, Transmissions- und Kompensationsplatte montiert. Die Teile der Beleuchtungseinrichtung und das Beobachtungsfernrohr sind an der oberen bzw. seitlichen Wand des Messingrahmens befestigt.

Der allgemeine Strahlengang ist folgender: Bei Benutzung monochromatischen Lichts (*He*- oder *Hg*-Linien) wird die „end on" gestellte Kapillare der Geißlerröhre 1 durch das kurzbrennweitige Objektiv 4 über das totalreflektierende Prisma 5 auf dem engen Diaphragma 7 abgebildet. Durch Wahl eines der in der Revolverscheibe 6 angebrachten Filters kann eine geeignete Wellenlänge isoliert werden. Die Kollimatorlinse 8 erzeugt ein Parallelbündel, das von dem Prismenkörper III in zwei Teile zerlegt wird. Der eine Strahl gelangt nach Durchgang durch die Kompensationsplatte 9b auf den konkaven Spiegel II und zurück ins Fernrohr, während der andere nach Durchsetzung der Planparallelplatte 9a auf den planen Meßspiegel I fällt und von hier zurückreflektiert in bekannter Weise ebenfalls zum Fernrohr geleitet wird, in dem die Interferenzerscheinung beobachtet wird.

Der Prismenkörper III, der aus zwei stumpfwinkligen Prismen mit Kanadabalsam zusammengekittet wird, nachdem die Hypotenusenfläche des einen halbdurchlässig versilbert ist, trägt zur Kompensation der Balsamschicht auf der Unterseite ein mit Kanadabalsam aufgekittetes Planparallelglas 9a, dessen Glasdicke im horizontalen Strahl wiederum durch die Kompensationsplatte 9b kompensiert wird.

Diese Strahlentrennungsart hat gegenüber der sonst üblichen große Vorteile, nicht nur wegen der größeren Symmetrie des Strahlengangs, sondern auch wegen der geringeren Lichtverluste, die hier auftreten. Während das Transmissionsprisma ein für allemal vom Hersteller fest einjustiert wird, ist der Spiegel 19, die Kompensationsplatte 9b und das Parallelführungssystem in engen, absichtlich durch Anschläge beschränkten Grenzen justierbar, so daß (bei Benutzung eines Kugelspiegels) das Ringzentrum zentral zum Gesichtsfeld des festmontierten Fernrohrs eingestellt werden kann.

Die Robervalsche Wage ist in einer Nut der senkrechten Wand mit einer Schraube in geeigneter Höhe zu befestigen, die je nach dem Bedürfnis so gewählt wird, daß das Hebelsystem ungefähr horizontal verläuft, weil dann die oben besprochene Seitwärtsverschiebung des Planspiegels I am wenigsten ausmacht.

Mit Hilfe der Schrauben 12a ist die Lage der Waage zu justieren. Der horizontierbare Tisch 13 dient zur Aufnahme des Körpers, an dem die Messungen vorzunehmen sind (z. B. Pflanzentopf mit Pflanze) und ist in weiten Grenzen nach

Digitized by Google

oben und unten verschiebbar. (In der schematischen Figur ist als Meßobjekt ein Keimling abgebildet, dessen Wachstum zur Messung gelangt.)

Um möglichst scharfe Interferenzstreifen für die Messung benutzen zu können, ist es wünschenswert, auch bei homogenem Licht die Lichtwege abgleichen zu können. Die genaue Abgleichung ist unbedingt notwendig bei Benutzung von weißem Licht, wie es bei objektiver Demonstration oder bei Messung von kleinen diskontinuierlichen Verschiebungen (rasche Membrandurchbiegungen und ähnliches) oder bei relativ langsamen Vorgängen, die sich über Stunden erstrecken, so daß die Markierung eines bestimmten Streifens zur Vermeidung dauernden Beobachtens erwünscht ist. Zu diesem Zweck sind Meßvorrichtungen vorgesehen, die zu einer gegebenen Stellung des Meßspiegels I die Lage des Spiegels II bestimmen lassen, in deren Nähe der Gangunterschied Null liegt, d. h. der achromatische Streifen gesehen werden kann.

In möglichst kleiner Entfernung vom Spiegel I ist eine vertikale Skala Sc I, die in 0,25 mm

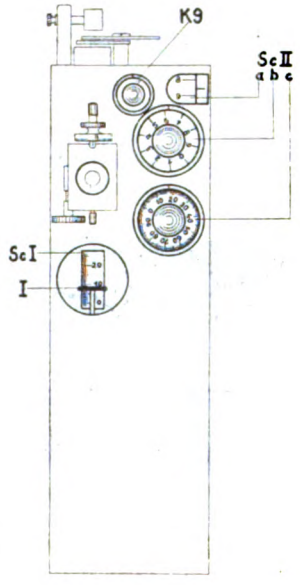


Fig. 6.

geteilt ist, angebracht, an der die Lage des Spiegels I durch die Lupe 16 vom Beobachtungsort aus genügend genau (Parallaxe!) abgelesen werden kann. Durch Drehen an den Rändelköpfen bei Sc IIb (grob) oder Sc IIc (fein) kann durch Zahnradübersetzung der den Spiegel II tragende Schlitten verschoben werden und es ist bei der Einstellung der Skala Sc I dafür Sorge zu tragen, daß die Ablesung an den Skalen IIa bis IIc mit denen der Skala I korrespondieren. Die ganzen Umdrehungen werden durch Zählwerk auf Sc IIa übertragen und die Mikrometerteilungen IIb und IIc sind so gewählt, daß die ganzen Millimeter bei IIa, die Zehntel bei IIb und die Hundertstel und Tausendstel an IIc abzulesen sind (in der Fig. 6, 8,618). Auf diese Weise läßt sich in wenigen Sekunden der achromatische Streifen auffinden, was im Hinblick

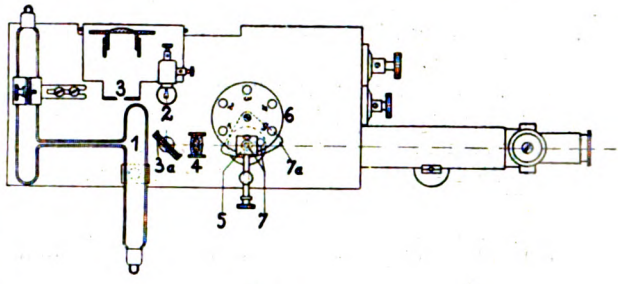


Fig. 7.

auf die Verwendung des Instrumentes für objektive Vorführung mit weißem Licht von großer Wichtigkeit ist.

Bei Beobachtung im weißen Licht wird der Spiegel 3a vor die Linse 4 hochgeklappt, wodurch ein in der Fig. 7 gezeichnetes 4-Volt Lämpchen 2 sein Licht in den Apparat sendet, nachdem die Filterscheibe so gedreht ist, daß eine freie Öffnung den Strahl passieren läßt.

Nach diesen Ausführungen dürfte die Wirkungsweise dieses neuen Hilfsmittels der Pflanzenphysiologie klar geworden sein, und ich möchte Ihnen nun den Apparat in Tätigkeit vorführen. Zur objektiven Vorführung verwenden wir das weiße Licht einer kleinen Bogenlampe; die Lichtwege im Interferometer müssen in diesem Fall bis auf einige μ abgeglichen sein

Aus dem dauernden Herausquellen neuer Ringe erkennen wir das rege Wachsen des Versuchsobjektes, das in diesem Fall ein Lauch ist. Um dauernd farbige Ringe in der Umgebung des achromatischen Streifens im Gesichtsfeld zu haben, muß bei dieser Vorführung von Zeit zu Zeit der Spiegel S_1 durch die Mikrometerschraube IIc nachgestellt werden, wodurch die Verschiebung des Spiegels S_2 kompensiert wird (Demonstration).

Zum Schlusse darf ich vielleicht noch einmal darauf hinweisen, daß das vorgeführte Instrument selbstverständlich auch für andere Probleme von Nutzen sein kann. So hat sich das Instrument bei einer auf Anregung von W. Fraenkel durchgeführten metallographischen Untersuchung[1]) gut bewährt.

1) Ernst Wachsmuth. Kinetische Messung einer Umwandlungsreaktion im festen Zustand. Diss. Freiberg i. Sa. 1929.

Digitized by Google

Die Wahl des Meßverfahrens ist natürlich jeweils dem zu behandelnden Problem anzupassen. Es sei deshalb noch kurz einiges hierüber gesagt: Ganz allgemein lassen sich wohl die vorkommenden Fälle in vier Hauptgruppen einteilen:

1. Es besteht eine relativ schnelle kontinuierliche Längenänderung, die in ihrer zeitlichen Abhängigkeit aufgenommen werden soll; die gesamte Längenänderung sei groß (Wachstum einer Pflanze).

2. Es ist eine relativ langsam kontinuierlich vor sich gehende Längenänderung zu messen; die gesamte Längenänderung sei aber groß gegen die Wellenlänge (Quellungserscheinungen, Kristallisationsvorgänge u. a.).

3. Es ist eine diskontinuierlich vor sich gehende Änderung zu messen, Größenordnung einige μ. Membrandurchbiegungen.

4. Sehr rasch wechselnde Verschiebungen (Membranschwingungen u. a.).

Fall 1. Bei Problemen dieser Art handelt es sich im allgemeinen darum, Änderungen in der pro Zeiteinheit erfolgenden Längenänderung festzustellen, also den Differentialquotienten dl/dt zu verschiedenen Zeiten zu messen. Ist die gesamte Längenänderung dabei weniger von Interesse, so genügt es, zu bestimmten Zeitpunkten die Zeitdauer t zu ermitteln, die zu einer $(a+1)$-maligen Aufhellung der Interferenzringzentren gehört; ist λ die Wellenlänge des benutzten Lichtes, so ergibt sich die „Geschwindigkeit v der Längenänderung" in Anzahl Wellenlängen

$$v = \frac{a \cdot \lambda/2}{t} \mu/\mathrm{sec}.$$

Will man aber außer der Kenntnis dieser Größe die gesamte Längenänderung kennen, so verfährt man am besten so, daß man den Moment der jedesmaligen Aufhellung mit einem Registrierchronographen registriert und den erhaltenen Meßstreifen nachher auswertet. Dieser Fall liegt bei normalem Pflanzenwachstum vor, wo v in der Größenordnung 0,1 bis μ/sec liegt.

Wird statt einer Verlängerung eine Verkürzung eintreten, so ist dies an den „Hineinquellen" der Interferenzringe im Zentrum zu beobachten. Das Verschwinden eines Interferenzringes kann beim Registrieren etwa durch einen Doppelschlag markiert werden.

Fall 2. Während es in dem eben besprochenen Fall erlaubt ist, den Zeitpunkt Null beliebig mit dem Moment einer Aufhellung zusammenfallen zu lassen, ist dies bei langsam verlaufenden Vorgängen nicht möglich. In diesem Falle läßt es sich zu Beginn des Versuches durch Neigung der Kompensationsplatte erreichen, daß gerade im Zentrum eine Aufhellung eintritt; dann kann man von dieser „Aufhellung Null" an die Zählung beginnen.

Fall 3. Besteht der zu messende Effekt in einer diskontinuierlich erfolgenden Längenänderung, so ist an ein Abzählen der gewanderten Interferenzringe natürlich nicht zu denken. In diesem Falle ist es zweckmäßig, in weißem Licht zu arbeiten und die Wanderung des achromatischen Streifens zu messen. Zu diesem Zwecke dient das Okularschraubenmikrometer, das den Durchmesser des achromatischen Ringes vor und nach Eintreten der Längenänderung zu messen gestattet. Aus den Konstanten des Instrumentes (Vergrößerung bzw. Schraubenwert des Mikrometers und Krümmungsradius des einen Interferometerspiegels) ist dann die Längenänderung zu ermitteln.

Bedeuten R Krümmungsradius der Kugel, ϱ_1 und ϱ_2 die Radien des achromatischen Ringes vor und nach der Verlängerung, so ergibt sich, wie leicht zu zeigen ist, folgender Wert für die Verlängerung δ:

$$\delta = \frac{\varrho_2^2 - \varrho_1^2}{2R}.$$

Die Rechenarbeit läßt sich durch Tabellen oder ein Nomogramm auf ein Minimum herabdrücken.

Fall 4. Auch für rasch wechselnde Änderungen läßt sich das Prinzip anwenden, wenn man es mit kleinen Verschiebungen zu tun hat (Membranschwingungen). In diesem Fall ist aber jedes

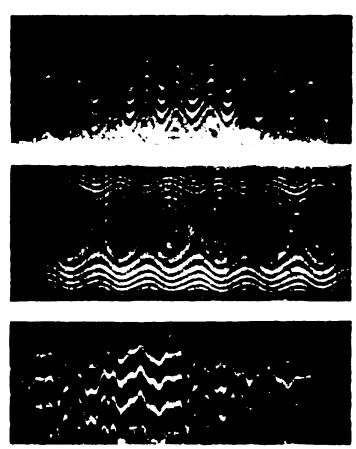


Fig. 8.

Hebelsystem zu vermeiden und der möglichst leichte Spiegel direkt auf der Membran anzubringen, falls sich die Mitte der Membran nicht selbst als Spiegel verwenden läßt.

Die im weißen Licht entstehenden Ringe werden dann auf einem Spalt abgebildet, der einen Durchmesser des Ringsystems ausblendet

Digitized by Google

und auf das lichtempfindliche Papier eines photographischen Registrierapparates gelangen läßt. Der achromatische Streifen erscheint auch bei einer Geschwindigkeit des photographischen Films von 1 m/sec im Negativ stark geschwächt, so daß man mit Schallfrequenzen leicht arbeiten kann. Fig. 8 gibt ein Bild von so gewonnenen Interferenzbildern, die einer unveröffentlichten Arbeit des Verfassers aus dem Jahre 1921 (Physik. Inst. d. Univ. Zürich) entstammen.

Zusammenfassung.

Es wird ein Interferometer der Michelsonschen Art beschrieben, das gegenüber dem gewöhnlich verwendeten folgende Änderungen aufweist:

1. Statt der üblichen horizontalen Montierungsart ist eine vertikale Anordnung gewählt.

2. Der eine Interferometerspiegel ist mittels Schlittenführung und Schraube horizontal meßbar verschiebbar, dagegen ist der zweite, vertikal bewegliche durch eine empfindliche Robervalsche Hebelkonstruktion schon durch kleine Kräfte (20 bis 40 mg Gewicht) zu bewegen, so daß die Verwendung des interferometrischen Meßprinzips auch da möglich ist, wo nur kleine Kräfte zur Verfügung stehen. (Membrandurchbiegungen, pflanzenphysiologische Probleme u. a.)

3. An Stelle der planen Interferometerspiegel ist die Kombination eines gewölbten Spiegels (konkav und konvex) mit einem Planspiegel gewählt. Die für die Messung dienenden Interferenzstreifen gleicher Dicke sind in diesem Falle konzentrische Kreise (Newtonsche Ringe). Durch einfaches Auswechseln des Kugelspiegels gegen einen Planspiegel können auch geradlinige Interferenzstreifen für die Messung verwendet werden. Auch die Einstellung und Verwendung der Interferenzkurven gleicher Neigung ist dann möglich.

4. Mit Hilfe einer Hilfsskala ist die Einstellung des „achromatischen Interferenzstreifens" leicht zu erreichen, so daß durch Projektion mit weißem Licht auch eine objektive Demonstration der Phänomene möglich ist.

BESPRECHUNGEN.

A. Berliner, Lehrbuch der Physik in elementarer Darstellung. Gr.-8°. V u. 658 S. Mit 802 Fig. 4. Aufl. Berlin, Julius Springer 1928. Geb. RM 19.80.

Der besondere Charakter dieses Lehrbuches und seine Vorzüge sind bei der Besprechung der III. Auflage (d. Zeitschr. **26**, S. 296, 1925) klar herausgestellt worden. Dem Referenten ist bei der Lektüre des Buches als besonders anregend die reiche Anwendung von Zitaten aus „klassischen" Arbeiten (von Helmholtz, Maxwell, Faraday u. a.) aufgefallen.

Die neue Auflage ist gegenüber der vorhergehenden durch stärkere Heranziehung von Beispielen aus der Technik, durch ausführlichere Darstellung einzelner Sondergebiete und durch Neuhinzufügung verschiedener Abschnitte über neue Fortschritte der Physik wesentlich umgearbeitet und erweitert worden. Das Ganze bietet auf knappem Raum eine ganz erstaunliche Fülle von Tatsachen. Freilich wird durch die nachträgliche Hinzufügung neuer Abschnitte zuweilen auch die Homogenität des Ganzen gefährdet. In einem Buche, das für Physiologen, Chemiker und Ingenieure gedacht ist, wird mit Recht z. B. das Bogenmaß des Winkels ausführlich erklärt (S. 77); mit dem 24 Seiten vorher fast ohne Erläuterung hingestellten Begriff „lineare Transformationen" wird aber der gleiche Leser kaum eine klare Vorstellung verbinden können.

Die Angabe daß die Springpunkttemperatur der Supraleitfähigkeit des Bleis „wahrscheinlich bei 60° abs." liegen soll (S. 384), kann wohl nur durch einen Druckfehler verursacht sein (sie liegt in Wirklichkeit bei 7,2° abs.). Im Abschnitt Röntgenstrahlen steht der Satz: „eine Reflexion, wie wir sie bei den Lichtstrahlen sehen, tritt nicht ein, welches Material wir auch als Spiegel verwenden". Dieser Satz ist nicht zutreffend; die Totalreflexion der Röntgenstrahlen ist sogar von fundamentaler Bedeutung für die Absolutmessung von Röntgenwellenlängen und damit für die genaue Bestimmung der Loschmidtschen Zahl und anderer wichtiger Atomkonstanten geworden. Bei den Röntgenstrahlen wäre schließlich ein Hinweis auf die Absorptionsgesetze erwünscht, die ja die Grundlage für die meisten technischen, medizinischen und chemischen Anwendungen der Röntgenstrahlen bilden.

F. Kirchner.

K. Frei, Zur Theorie des Fernsprechverkehrs. (Einführung und Überblick). (I. Band der „Einzeldarstellungen aus der elektrischen Nachrichtentechnik", herausgegeben von F. Moench). 8°. VIII u. 138 S. Berlin, Weidmannsche Buchhandlung. 1928. RM 4.50, geb. RM 6.—.

Die Methoden der Wahrscheinlichkeitsrechnung sind in neuerer Zeit mit Erfolg auf den Fernsprechverkehr als Massenerscheinung angewendet worden. Es ist dankenswert, daß der Verf. es unternommen hat, diese Theorie des Fernsprechverkehrs durch Darlegung ihrer mathematischen Grundlagen und einen darauf folgenden Überblick über ihre bisher in verschiedenen Aufsätzen des In- und Auslands verstreut veröffentlichten wesentlichen Ergebnisse einem größeren Kreise näherzubringen. Nach Erklärung der

Digitized by Google

Grunddefinitionen der Wahrscheinlichkeitsrechnung werden die Formeln von Bernoulli und Poisson abgeleitet sowie ihre Bedeutung und ihr Geltungsbereich erörtert. Dann folgt ihre Anwendung auf die besonderen Probleme des Fernsprechverkehrs (Gleichzeitigkeitsverkehr, Berechnung der Verluste und der Leitungszahl, Staffelschaltungen, Besetztmeldungen, Wartezeiten und Gesprächslängen), wobei auch die Veröffentlichungen anderer Verfasser kritisch gewürdigt werden. Ein Literaturverzeichnis der deutschen und ausländischen Veröffentlichungen vervollständigt das Buch, das allen vom mathematischen oder fernsprechtechnischen Standpunkt Interessierten nur empfohlen werden kann. H.-H. Schultz.

Jean Cabannes, La diffusion moléculaire de la lumière. Avec la collaboration de M. Yves Rocard. Gr. 8°. 326 S. Mit 53 Fig. Paris, Les Presses Universitaires de France. 1929. Geb. fs. 65.

Das Erscheinen dieser Monographie wird sicher jeder, der sich mit den hier behandelten Problemen der molekularen Lichtzerstreung befaßt oder sich in sie einarbeiten will, mit Freuden begrüßen.

Nach einer historischen Einleitung wird im ersten Teil die elektromagnetische Theorie der Lichtzerstreung an Molekülen im Dampfzustande behandelt; daneben werden die experimentellen Methoden sowie das Beobachtungsmaterial eingehend diskutiert. Ein besonderes Kapitel ist der heute aktuell werdenden Theorie der optischen Anisotropie von Molekülen gewidmet. Wieweit diese schon heute bei Fragen nach der Molekülstruktur praktisch angewandt werden kann, wird an vielen Beispielen kritisch erörtert. Der zweite Teil beschäftigt sich mit der theoretischen und experimentellen Untersuchung der Lichtzerstreuung in Flüssigkeiten, wobei inneres molekulares Feld und kritische Opaleszenz eingehend berücksichtigt werden. Mit einem Anhang über die Maxwell-Lorentzsche Elektronentheorie und den Ramaneffekt schließt diese das ganze Gebiet fast vollständig darstellende Monographie. H. Stuart.

E. Pascal, Repertorium der höheren Mathematik. 2., völlig umgearbeitete Auflage der deutschen Ausgabe. Herausgegeben von E. Salkowski und E. Timerding. I. Bd: Repertorium der höheren Analysis. Herausgegeben von E. Salkowski. 3. Teilband. Kl. 8°. XII und 574 S. Leipzig, B. G. Teubner. 1929. Geb. RM 22.—.

Mit dem Erscheinen des angezeigten 3. Teilbandes vom 1. Bande liegt nunmehr die 2. Auflage von Pascals Repertorium vollständig vor. Der 3. Teilband enthält, der Absicht des Repertoriums entsprechend, systematische Überblicke (ohne Beweise, aber mit eingehendem Nachweis der Literatur) über folgende Gebiete:

Kap. XX. Neuere Theorie der reellen Funktionen. (E. Kamke.)

Kap. XXI. Neuere Entwickelungen zur Theorie der gewöhnlichen Differentialgleichungen. (G. Hoheisel.)

Kap. XXII. Theorie der Randwertaufgaben bei partiellen Differentialgleichungen. (W. Sternberg.

Kap. XXIII. Differenzenrechnung. (A. Walther.)

Kap. XXIV. Theorie der Integralgleichungen und der Funktionen unendlich vieler Variablen. Anwendung auf die Randwertaufgaben bei gewöhnlichen und partiellen Differentialgleichungen. (H. Hahn, L. Lichtenstein und J. Lense.)

Kap. XXV. Trigonometrische Reihen. (A. Plesner.)

Kap. XXVI. Kugelfunktionen, Besselsche und verwandte Funktionen. (E. Hilb.)

Kap. XXVII. Zahlentheorie. (E. Bessel-Hagen.)

Diese Inhaltsangabe zeigt, daß gerade der 3. Teilband für den mathematisch interessierten Physiker besonders aktuell ist; er findet überall zuverlässigste Auskunft.

Ein am Schlusse angefügtes Sachregister über den ganzen 1. Band erhöht die Brauchbarkeit des vortrefflichen Nachschlagewerkes, für dessen Abfassung den verschiedenen Mitarbeitern größter Dank gebührt. Wir können das Buch den in Frage kommenden Physikern nur angelegentlich empfehlen.

Haupt.

Tagesereignisse.

Am 14. Juni fand an der Technischen Hochschule Graz eine Festfeier statt zum Jahrestag der vor 25 Jahren von Hofrat O. Nußbaumer zum ersten Male vorgeführten Radiotelefonie[1]). Aus diesem Anlaß wurde an der Technischen Hochschule eine Nußbaumer-Stiftung errichtet und am Gebäude der Technischen Hochschule eine Gedenktafel angebracht.

1) Siehe diese Zeitschrift **5**, S. 796, 1904.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen, möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Privatdozent der Physik an der Universität Göttingen Dr. Alexander Goetz zum a. o. Professor ebenda, der ord. Professor der Chemie an der Universität Halle Dr. Ernst Weitz in gleiche Eigenschaft an die Universität Gießen, der Privatdozent der Chemie an der Universität Marburg Dr. Ludwig Anschütz zum a. o. Professor an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn, das Mitglied des Kaiser-Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie in Berlin-Dahlem Dr. Herbert Freundlich zum Honorarprofessor für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Berlin, der a. o. Professor für Chemie an der Universität Graz Dr. Robert Müller zum ord. Professor für angewandte Chemie an der Montanistischen Hochschule Leoben, Professor Dr. Oskar Baudisch vom Rockefeller-Institut für medizinische Forschung in New York zum Associate Professor für Chemie an der Yale University in New Haven.

Gestorben: Der ord. Professor für Geschichte der Naturwissenschaften an der Universität Krakau Dr. Ludwig Anton Birkenmaser, der ord. Professor für technische Chemie an der Technischen Hochschule Aachen Dr. Oskar Rau.

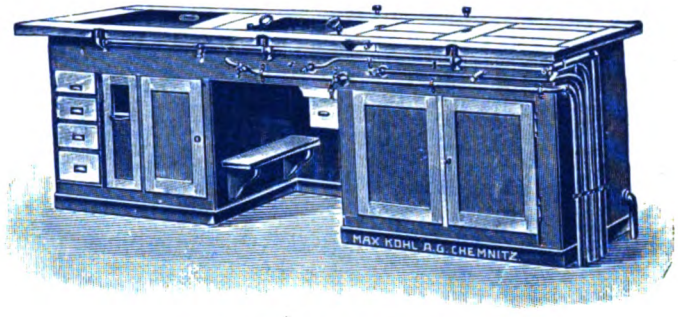
Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Digitized by Google

Max Kohl, A.-G., Chemnitz 4

Fabrik physikalischer Apparate

Projektions-Apparate Funken-Induktoren
Öl-Luftpumpen Experimentier-Schalttafeln
Fenster-Verdunkelungen



Experimentiertisch für Physik

Hörsaal- und Laboratorien-Einrichtungen
Sonderlisten und Voranschläge bereitwilligst

Neu!

Dreiphasen-Induktoren

zum Anschluß an Drehstrom eignen sich in ganz hervorragender Weise für

Röntgenspektrographie

Man erzielt damit homogenere Strahlen als mit Transformatoren und mit einfachsten Mitteln sehr hohe Scheitelwerte.

Höchsterreichbare Meßgenauigkeit mit Klingelfuss'-Skleromeier

★

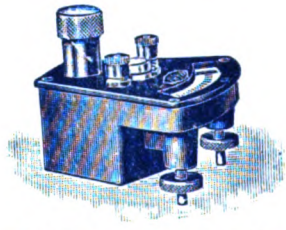
Preise und nähere Angaben auf Wunsch

★

Fr. Klingelfuss & Co.
Basel (Schweiz)

NULL-INSTRUMENT

PHYWE



Drehspul-Galvanometer

mit Fadenaufhängung und Libelle
Innerer Widerstand 50 Ohm
Stromempfindlichkeit ca. 6×10^{-7} Ampere

Preis nur 50 RM

In jedem Laboratorium verwendbar!

Physikalische Werkstätten Aktiengesellschaft, Göttingen P. Z.

Zweigniederlassung:
BERLIN SO 36, Oranienstr. 183

Neuer Hauptkatalog für Physik erschienen!

Digitized by Google

Erhöhte, unerreichte Leistung

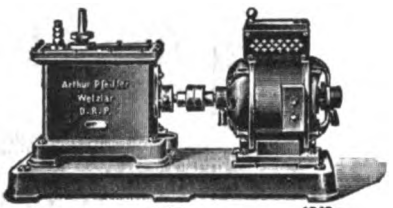
von

Pfeiffer's

Röntgen-Ölluftpumpen

D. R. P. — aus Eisen

Ohne Ölrückschlag



1:15 1312g

Ansaugleistung 2,5 cbm/St.
Enddruck 6 Atm.

Liste 72 b anfordern!

Nach dem **neuesten** Prüfungsergebnis der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt beträgt das **Endvakuum**, beobachtet am Saugstutzen der Pumpe Fabr.-Nr. 18115 etwa

$1{,}5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg

Abschrift des Prüfungsprotokolles vom 5. 2. 29. steht zur Verfügung

Arthur Pfeiffer, Wetzlar 8

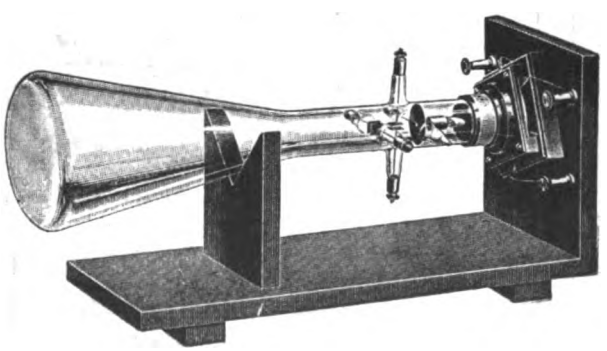
Gegründet 1890

E. LEYBOLD'S NACHFOLGER A.-G.

Köln-Bayental, Bonner Str. 500 Berlin NW 6, Luisenstr. 31a

Noner Glühkathoden-Oszillograph

nach M. v. Ardenne



Sonderprospekt auf Wunsch

Anwendungsgebiete:

Untersuchung elektrischer Wechselstrom- und Schwingungsvorgänge von langsamen bis zu hohen Frequenzen mittels rotierenden Spiegels oder photographischer Aufnahme. Untersuchung akustischer Schwingungen mittels Mikrophons und Transformators. Aufnahme von Hysteresiskurven, von dynamischen Kennlinien aller Art, Prüfung von Apparaten und Apparateteilen (Lautsprecher, Transformatoren, Röhren, Verstärker, Tonabnehmer usw.)

Für den Anzeigenteil verantwortlich S. Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

UNIVERSITY OF MICHIGAN
Digitized by Google

3 9015 01470 5753
UNIVERSITY OF MICHIGAN

BOUND
MAR 1 1930
UNIVERSITY OF MICHIGAN
LIBRARY

Physics Library
QC
1
.P5852
v.30

Physikalische
Zeitschrift.

v.30, 1929

R. Hanan 1068 SEP 1943 28 OCT 1943 22
R Hanan 1068 APR 1944 25 MAY 1944
R Hanan 1068 AUG 1944 10
Carl Kepler OCT 1946 15
Kessler K
INTER. LIB. LOAN
Kessler, K
Park
Geo. A. Sin
Inter

Digitized by Google

Digitized by Google